

Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III – Paul Sabatier

Discipline ou spécialité: *Physique de la matière*

---

Présentée et soutenue par Ricardo Franklin Mergarejo

Le 9 Juillet 2012

**Titre:** *Photo-absorption et diffusion Raman dans des complexes de dihalogènes avec l'eau: Relation avec des expériences dans l'eau liquide, la glace et les clathrates*

---

### JURY

M.	Laurent Bonnet	ISM, Bordeaux	Rapporteur
M.	Carlos Cruz Inclán	CEADEN, La Havane	Examineur
M.	Oswaldo De Melo Pereira	Univ. La Habana, La Havane	Examineur
M <sup>me</sup>	Nadine Halberstadt	LCAR, Toulouse	Directrice de thèse
M.	Christoph Meier	LCAR, Toulouse	Examineur
M.	Maurice Monnerville	PhLAM, Villeneuve d'Ascq	Examineur
M.	Rolando Pérez Álvarez	Univ. AEM, Cuernavaca	Rapporteur
M.	Jesús Rubayo Soneira	INTEC, La Havane	Co-Directeur de thèse

---

École doctorale: *Sciences de la matière*

Unité de recherche: *Laboratoire Collisions Agrégats Réactivité*

Directrice de thèse: Nadine Halberstadt

---

# Agradecimientos.

En primer término, quisiera expresar mi más honda gratitud: a mi familia y a mis tutores, por el gran apoyo que me brindaron y la fe que mantuvieron en mí todo el tiempo,

- a todos mis compañeros de los departamentos de Física General y Matemática Computación del Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas por sus observaciones oportunas,
- a mis colegas del Laboratorio de Colisiones, Agregados y Reactividad en la Universidad Paul Sabatier en Toulouse por las fructíferas discusiones y las palabras de aliento,
- a mis amigos, por el apoyo que siempre supieron brindarme,
- a todos los que han contribuido de una manera u otra en el desenlace de este trabajo.



*A mis abuelos,  
Por ser mi faro, mi guía.*



## Síntesis.

Se calculó la excitación de valencia para los complejos  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Cl}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Br}_2$ , donde se utilizaron para el estado electrónico fundamental y excitado potenciales calculados por métodos *ab initio*. Las funciones de onda vibracionales del estado electrónico fundamental se obtuvieron a partir del método de representación de variables discretas y estas fueron propagadas en los estados electrónicos excitados. En la espectroscopía de absorción del  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Cl}_2$  se encontró que el máximo está desplazado hacia energías más altas en  $1250\text{ cm}^{-1}$  con respecto del  $\text{Cl}_2$ , donde el 70 % de este corrimiento está asociado a la estabilización del estado electrónico fundamental y el resto está asociado al estado repulsivo. El ancho del espectro del  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Cl}_2$  es menor que el del  $\text{Cl}_2$ . Para el  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Cl}_2$  no se tomó en cuenta el acoplamiento espín-órbita. Para el  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Br}_2$  se tomó en cuenta el acoplamiento espín-órbita, así como el de la temperatura. En este complejo el espectro está desplazado a energías más altas como en el caso del  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Cl}_2$ , pero el ancho se mantiene constante. En los dos complejos, se calculó el espectro Raman usando para ello una metodología dependiente del tiempo y se encontró la misma tendencia experimental, así como la relación de este espectro con la coherencia de la función de onda Raman.



# Índice general

<b>Résumé de la thèse en français.</b>	<b>1</b>
<b>Introducción.</b>	<b>15</b>
<b>1. Resultados experimentales.</b>	<b>19</b>
1.1. Espectrometría de absorción. . . . .	19
1.1.1. Sistema $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$ . . . . .	20
1.1.2. Sistema $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$ . . . . .	21
1.2. Espectrometría Raman. . . . .	24
<b>2. Potenciales de interacción.</b>	<b>27</b>
2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer. . . . .	27
2.2. Superficie de energía potencial. . . . .	29
2.2.1. Sistema $\text{H}_2\text{O} - \text{Cl}_2$ . . . . .	29
2.2.2. Sistema $\text{H}_2\text{O} - \text{Br}_2$ . . . . .	33
<b>3. Espectroscopía de absorción.</b>	<b>37</b>
3.1. Metodología. . . . .	37
3.1.1. Propagación de paquete de ondas. . . . .	38
3.1.2. Hamiltoniano: Complejo $\text{H}_2\text{O}-\text{X}_2$ . . . . .	40
3.1.3. Cálculo de la función de onda inicial . . . . .	41
3.1.4. Modelo del espectador. . . . .	41
3.1.5. Método del principio de reflexión. . . . .	42
3.1.6. Inclusión de la temperatura. . . . .	43
3.2. Resultados. . . . .	46
3.2.1. Sistema $\text{H}_2\text{O} - \text{Cl}_2$ . . . . .	46
3.2.2. Sistema $\text{H}_2\text{O} - \text{Br}_2$ . . . . .	52
3.3. Conclusiones parciales. . . . .	62
<b>4. Espectroscopía Raman.</b>	<b>63</b>
4.1. Metodología. . . . .	63
4.2. Resultados. . . . .	66
4.3. Conclusiones parciales. . . . .	70
<b>Conclusiones generales y recomendaciones.</b>	<b>73</b>



# Résumé de la thèse en français.

## Introduction.

Les clathrates sont des solides formés de molécules hôtes entourées de cages d'eau de taille nanométrique. Ce sont les molécules hôtes qui confèrent la stabilité à ces cages, sinon c'est la glace conventionnelle qui se forme. La première référence à des clathrates date d'environ 200 ans. Elle a été rapportée par Davy [1] sous le titre "*The Bakerian Lecture : On Some of the Combinations of Oxymuriatic Gas and Oxygene, and on the Chemical Relations of These Principles, to Inflammable Bodies*". Leur caractérisation est complexe, et elle a été sujette à erreurs depuis le début [1–4].

Les causes de formation des clathrates obtenus par Davy sont les mêmes que celles qui provoquent la formation des hydrates de méthane qui bouchent les gazoducs. Ces derniers se forment à cause de l'humidité rémanente du gaz naturel dans des conditions de température et pression favorables [2].

La stœchiométrie de ces composés est également complexe. Sa détermination a été élucidée grâce à l'obtention de la structure cristalline des hydrates de chlore par diffraction de rayons X. Dans un cristal parfait la stœchiométrie de remplissage des cages serait fixe. Dans le cas des hydrates de chlore, seules les grandes cages ( $5^{12}6^2$ , formées de 5 pentagones et 2 hexagones : voir la Figure 4), sont remplies, alors que pour les petites cages ( $5^{12}$ , dodécaèdres : voir la Figure 4) le remplissage dépend de la pression à laquelle a été soumis l'échantillon durant sa préparation [3]. Le taux de remplissage variable des cages rend la compréhension de la stabilité et de la thermodynamique des clathrates difficile, et ce problème n'est pas résolu de façon satisfaisante à ce jour [2–5].

Dans le cas des hydrates de brome, la détermination de la stœchiométrie est encore plus problématique. En effet, elle est très variable, ce qui a mené à conclure à la co-existence de différentes formes cristallines [3]. À ce jour trois types de structures ont été indentifiées pour ce clathrate : tétragonale de type I (TS-I, d'après son sigle en anglais *Tetragonal structure I*), qui présente une limite stœchiométrique de  $(\text{Br}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{172}$ , équivalente à une molécule de brome pour 8,6 molécules d'eau ; et les structures cubiques de type I et II (CS-I et CS-II d'après leur sigle en anglais, *Cubic structure type-I* et *Cubic structure type-II*) [3].

Ces dernières sont les plus communes pour cet hydrate. La structure CS-I est métastable mais elle est cinétiquement favorisée dans certaines conditions, tandis que la CS-II est la forme la plus stable dans un intervalle plus grand de températures et de compositions [3].

L'autre raison pour laquelle on étudie ces composés est liée à la quantité de gaz naturel qui se trouve piégée dans ces structures dans les fonds marins, et donc aux espoirs

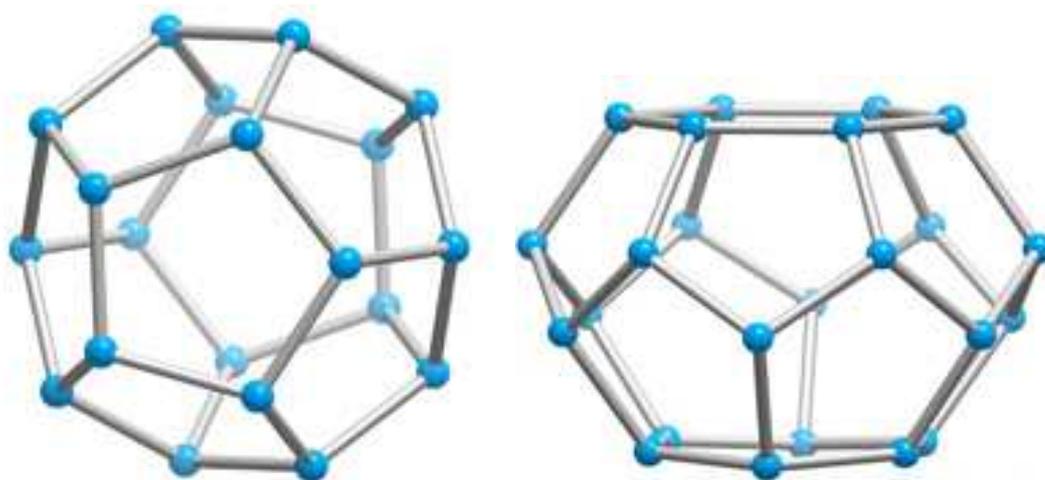


FIGURE 1 – Cages de clathrates de type  $5^{12}$  à gauche et  $5^{12}6^2$  à droite. La première est un dodécaèdre et la seconde un tétracaèdre (composé de 12 faces pentagonales et 2 hexagonales). Dans ces cages, les molécules d'eau sont situées sur les sommets et la molécule hôte se loge à l'intérieur.

qu'ils représentent pour le cycle du carbone sur terre et comme future source d'énergie (voir la Figure 2) [6–9]. Les estimations actuelles de gaz naturel renfermé par les hydrates oscillent entre  $10^{15}$  et  $5 \times 10^{15}$  m<sup>3</sup> [6]. Cette variation correspond à l'estimation de la *zone de stabilité de l'hydrate de méthane*. Elle se trouve à une profondeur de 1000 à 3000 m sous l'eau, sauf pour l'océan Arctique où les clathrates peuvent se rencontrer à une profondeur de 250 m [7–9]. D'autre part les clathrates peuvent également se trouver sur terre, dans le *permafrost* (la partie du continent qui reste gelée toute l'année) [7–9].

Une autre motivation pour l'étude de ces composés est reliée à leur action directe sur le milieu ambiant. La promesse énergétique que représentent les hydrates de méthane est en même temps une menace écologique [8, 9]. Ce gaz est 23 fois plus efficace que le CO<sub>2</sub> pour l'effet de serre dans l'atmosphère. Du fait des conditions tellement spécifiques qui sont nécessaires pour le maintenir piégé dans les clathrates, le méthane pourrait se libérer subitement lors par exemple d'un réchauffement climatique, ce qui constitue une menace supplémentaire évidente [8, 9].

Pour améliorer la compréhension de la structure et de la formation de ces composés, il a été nécessaire de mener une étude théorique dans laquelle le méthane a été remplacé par une molécule d'halogène. En effet, les halogènes ont un spectre d'absorption dans la région allant du visible au proche ultraviolet (UV), qui est plus accessible expérimentalement que celui du méthane (UV). Les résultats expérimentaux [3, 10–13] ont précédé cette étude. De plus, il est impossible de décrire de façon quantique exacte un complexe qui comporte plusieurs molécules d'eau. Pour cette raison il a été nécessaire de réduire le nombre de degrés de liberté du problème.

On a introduit un modèle de dimensionalité réduite qui tient compte des interactions halogène-halogène et halogène-eau. Des surfaces d'énergie potentielle ont été calculées *ab initio* [14] pour ce modèle.

Pour modéliser la dynamique qui se produit dans le cadre de notre modèle, j'ai utilisé différentes techniques quantiques de la physique atomique et moléculaire et de la chimie-

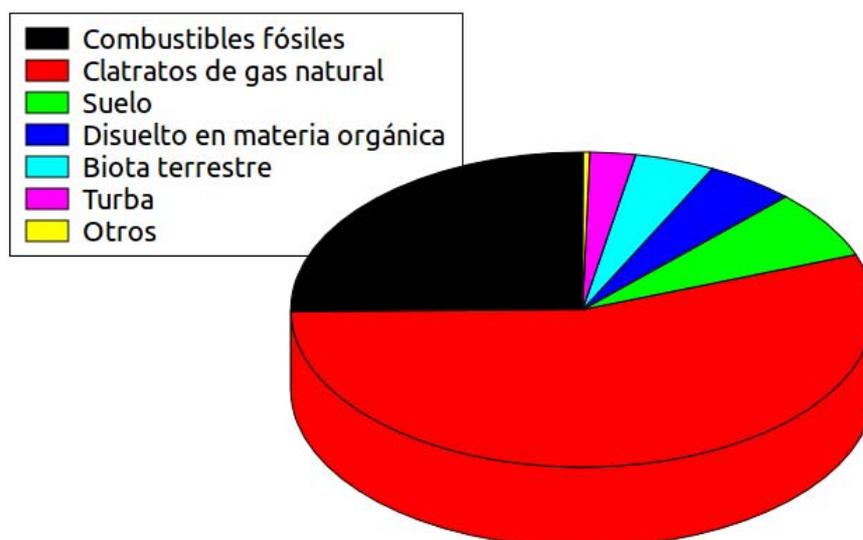


FIGURE 2 – Réserves estimées de carbone sur la terre, sous forme de combustibles fossiles, de clathrates de gaz naturel, dans le sol, dissous dans la matière organique, dans le biotope terrestre, la tourbe, ou autres [7–9].

physique [15–30]. Toutes ces techniques sont de nature quantique. Ces techniques peuvent se séparer en deux grands groupes : celles qui sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour le calcul des fonctions d'onde et de leurs énergies [15–20] et celles de propagation de paquets d'onde [20–30].

Dans cette thèse l'objectif général est de *caractériser de façon théorique la photoabsorption et la photodissociation de chromophores en présence d'eau*. Pour cela, la stratégie est la suivante :

- Obtenir par simulation théorique la spectroscopie d'absorption de dihalogènes en présence d'eau, ainsi que sa comparaison avec les résultats expérimentaux.
- Obtenir par simulation théorique la spectroscopie Raman de dihalogènes en présence d'eau, ainsi que sa comparaison avec les résultats expérimentaux.
- Relier la dynamique du système étudié avec sa spectroscopie d'absorption et Raman.

Ce manuscrit est divisé en 4 chapitres, suivis de conclusions générales et de la bibliographie. Dans le Chapitre 1 on présente les travaux expérimentaux qui ont motivé ce travail. À cause de leur importance pour l'étude dynamique, le Chapitre 2 est consacré à la présentation des surfaces d'énergie potentielle employées. Le Chapitre 3 est dédié à la spectroscopie d'absorption. Il présente la méthodologie employée, les résultats obtenus et leur discussion, suivie de conclusions partielles. Le Chapitre 4 est consacré à la spectroscopie Raman. Il suit le même plan que le Chapitre 3. Ensuite viennent les conclusions générales, les recommandations pour des travaux ultérieurs, et la bibliographie.

## Résultats expérimentaux.

Les résultats présentés sont ceux obtenus par les groupes dirigés par Kenneth C. Janda et V. Ara Apkarian, tous deux de l'Université de Californie à Irvine. Ces résultats constituent la motivation de cette thèse, et du fait de leur importance un chapitre entier leur a été consacré.

Le chapitre débute par la présentation de la spectroscopie d'absorption des molécules d'halogène  $\text{Cl}_2$  et  $\text{Br}_2$  dans le visible-proche UV (voir Figure 3). Comme l'absorption principale est vers l'état  $C$ , qui est dissociatif, le spectre d'absorption est un continuum. Dans le cas de  $\text{Br}_2$ , le couplage spin-orbite donne une intensité appréciable à l'état  $B$ . Dans la zone Franck Condon (zone accessible à partir de l'état fondamental), cet état est également répulsif et son spectre est également un continuum, du côté des fréquences plus basses que pour l'état  $C$ .

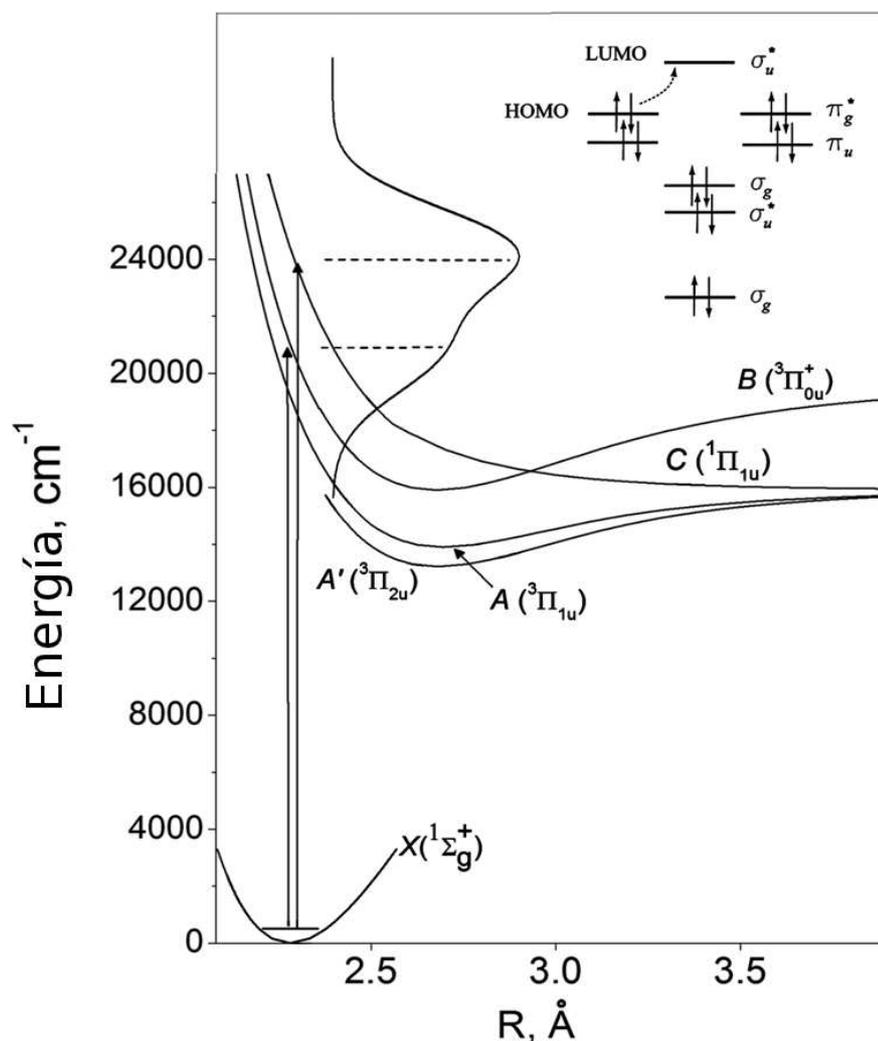


FIGURE 3 – Courbes d'énergie potentielle pour le chromophore  $\text{Br}_2$ , montrant les absorptions principales  $C \leftarrow X$  et  $B \leftarrow X$ . L'encart en haut à droite montre qu'elles correspondent à une excitation depuis la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)  $\pi_g^*$  vers la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)  $\sigma_u^*$ .

Dans la suite de ce chapitre on présente les résultats expérimentaux pour la spectroscopie d'absorption des molécules de brome et de chlore en phase gazeuse, ainsi que dans différents milieux aqueux (solution, glace amorphe, et différentes cages de clathrates) [10], voir Figure 4. Différentes hypothèses sont rapportées pour expliquer ces spectres.

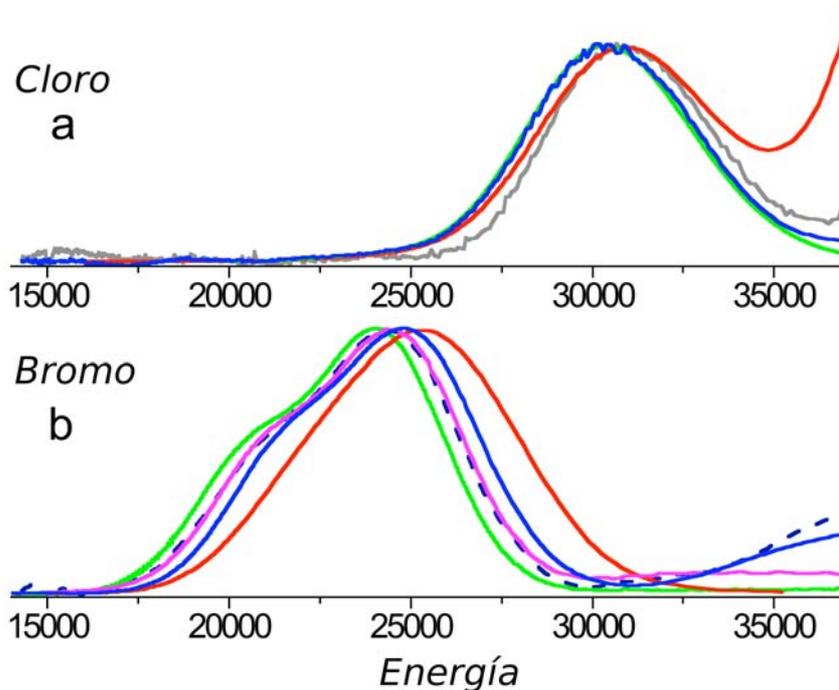


FIGURE 4 – Spectres d'absorption de la fluorescence pour  $\text{Cl}_2$  (a) et  $\text{Br}_2$  (b) dans différents environnements : en phase gazeuse (vert), en solution aqueuse (rouge), et dans les clathrates. Pour le chlore la courbe bleue correspond aux cages de type  $5^{12}6^2$  à  $T = 200$  K et la grise à  $T = 77$  K. Pour le brome la courbe bleue correspond à la structure TS-I, la courbe magenta à CS-II, la courbe en pointillés bleu foncé à  $\text{Br}_2$  en cages  $5^{12}6^4$  de clathrates dopés par du tétrahydrofurane. L'énergie est donnée en  $\text{cm}^{-1}$ . Figure adaptée de la référence [3] et cédée par courtoisie des auteurs.

La fin de ce chapitre est consacrée à la spectroscopie Raman. On montre que pour les deux molécules la fréquence harmonique et l'anharmonicité tendent à diminuer depuis la phase gazeuse jusqu'à la solution aqueuse, en passant par les différents hydrates.

## Potentiels d'interaction $\text{H}_2\text{O}-\text{X}_2$ ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ).

En guise d'introduction à ce chapitre on présente l'approximation de Born-Oppenheimer. Elle constitue la base de la physique moléculaire, du fait qu'elle propose la séparation des mouvements électronique et nucléaire [26].

Ensuite on présente les potentiels d'interaction calculés par des méthodes *ab initio* pour les complexes  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$  et  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$  dans le cadre du modèle de dimensionalité réduite [14]. Ce modèle prend en compte les deux coordonnées dissociatives lors de la photodissociation, la coordonnée intramoléculaire de distance entre les deux halogènes  $r$ ,

et la coordonnée intermoléculaire de distance entre centres de masse des molécules d'eau et d'halogène  $R$ . La recherche de la configuration géométrique la plus stable a donné comme résultat la configuration colinéaire dans laquelle l'atome d'oxygène et les deux halogènes se trouvent sur le même axe, le plan de la molécule d'eau faisant un angle par rapport à cet axe. Le modèle de dimensionalité réduite étudié dans cette thèse est un modèle à 2 dimensions correspondant à la géométrie d'équilibre avec  $r$  et  $R$  variables.

Les surfaces d'énergie potentielle (SEP) ont été calculées pour ce modèle, en fonction des coordonnées  $r$  et  $R$ , dans les états électroniques fondamental et excités B et C, ceux qui ont la plus grande force d'oscillateur avec l'état fondamental dans la région du visible-proche UV (voir la Figure 3). La structure la plus stable a été comparée avec celle déterminée expérimentalement [31].

À partir de ces surfaces d'énergie potentielle, j'ai comparé les interactions halogène-halogène à celles d'autres potentiels déterminés de façon empirique [32–37]. Pour cela j'ai fixé la distance eau-molécule d'halogène  $R$  à 16 Å, de façon à ce que l'influence de l'interaction eau-halogène soit négligeable.

Le couplage spin-orbite est pris en compte. Il est plus fort pour  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$  que pour  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$ , puisque l'écartement spin-orbite est de  $3685.23 \text{ cm}^{-1}$  pour Br et de  $882.35 \text{ cm}^{-1}$  pour Cl.

La Figure 5 montre la SEP pour le complexe  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$ . La configuration d'équilibre correspond à  $r = 2,03 \text{ Å}$  et  $R = 3,90 \text{ Å}$ . À cette configuration la SEP dans l'état électronique excité est clairement dissociative dans les deux coordonnées. Il est à noter que la pente suivant la coordonnée  $r$  est beaucoup plus forte que suivant la coordonnée intermoléculaire  $R$ .

L'énergie de liaison dans l'état électronique fondamental est beaucoup plus grande que pour un complexe Van der Waals normal :  $921 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$  et  $1184 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$ . C'est dû au fait que dans l'état fondamental de la molécule d'halogène l'orbitale  $\sigma_u^*$  n'a pas d'électron, et le doublet libre de l'oxygène de la molécule d'eau peut donc s'approcher beaucoup plus près de l'halogène. Ce type de liaison a été dénommé «liaison halogène», par analogie avec la liaison hydrogène. Dans l'état électronique excité l'orbitale  $\sigma_u^*$  est occupée par un électron, et ce type de liaison n'est plus possible.

## Spectroscopie d'absorption

Dans ce chapitre on présente la méthodologie utilisée pour calculer la section efficace d'absorption d'un photon pour les spectres d'absorption de la fluorescence des complexes  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$  et  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$ . Pour cela il a été nécessaire de déterminer au préalable les fonctions d'onde vibrationnelles de l'état électronique fondamental, à une dimension pour la molécule d'halogène isolée [15, 16, 18, 26, 30] et à deux dimensions pour les complexes (diagonalisation dans une base DVR ou *Discrete Variable Representation*). La Figure 3.7 représente ces états liés pour le complexe  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$ . À partir de ces fonctions d'onde et de leurs énergies, différentes observables ont pu être calculées et comparées aux résultats expérimentaux existants : fréquences de vibration, anharmonicités, distances de liaison moyennes dans l'état vibrationnel fondamental.

Ensuite on expose les méthodes de propagation de paquets d'onde utilisées pour calculer les sections efficaces d'absorption [19, 24–30, 38, 39]. On présente également deux

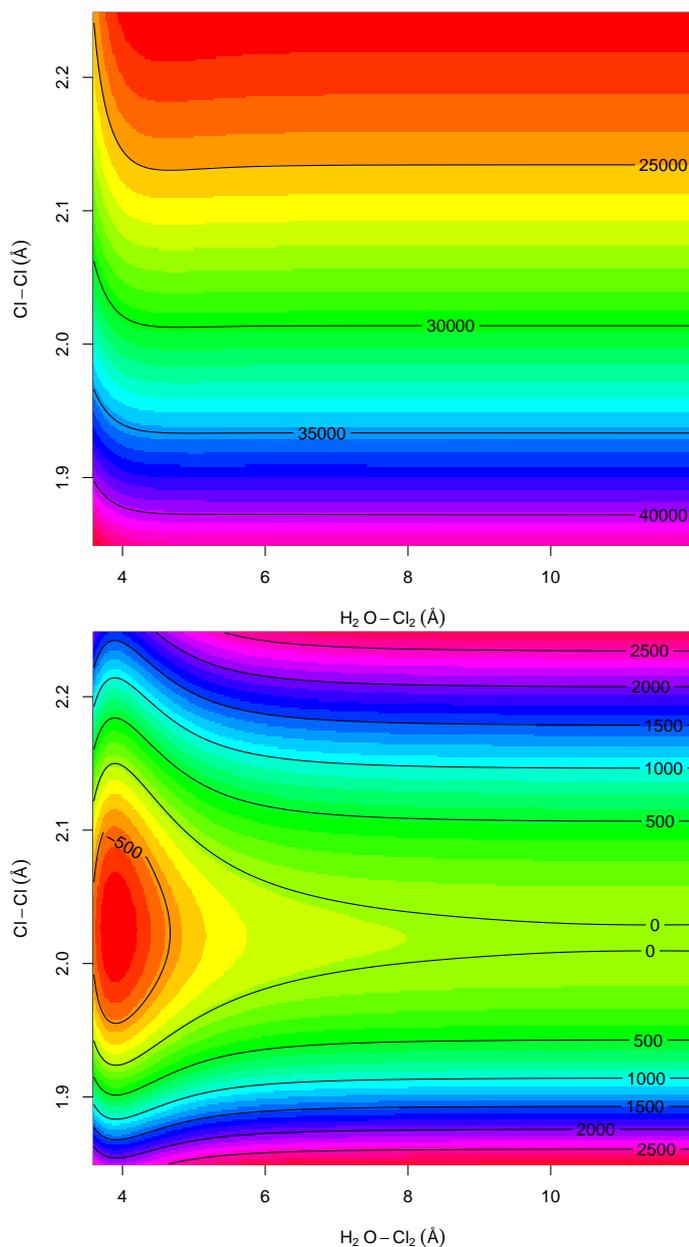


FIGURE 5 – Surfaces d'énergie potentielle pour le chromophore  $\text{Cl}_2$  dans l'état électronique fondamental  $X$  (en bas) et l'état électronique excité  $C$  (en haut). Les équipotentielles sont étiquetées en  $\text{cm}^{-1}$ .

approximations qui sont importantes pour l'interprétation des résultats, et également pour les études futures envisagées de simulation des spectres d'absorption des molécules d'halogène en phases condensées d'eau. Il s'agit du principe de réflexion [26], et d'un modèle proposé dans ce travail, celui de la molécule d'eau spectatrice [40].

On présente également, pour le cas de  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$ , comment inclure l'effet de la température [41, 42].

Les principaux résultats obtenus dans ce chapitre sont :

- Les spectres d'absorption des molécules de  $\text{Cl}_2$  et  $\text{Br}_2$ , simulés à l'aide des surfaces

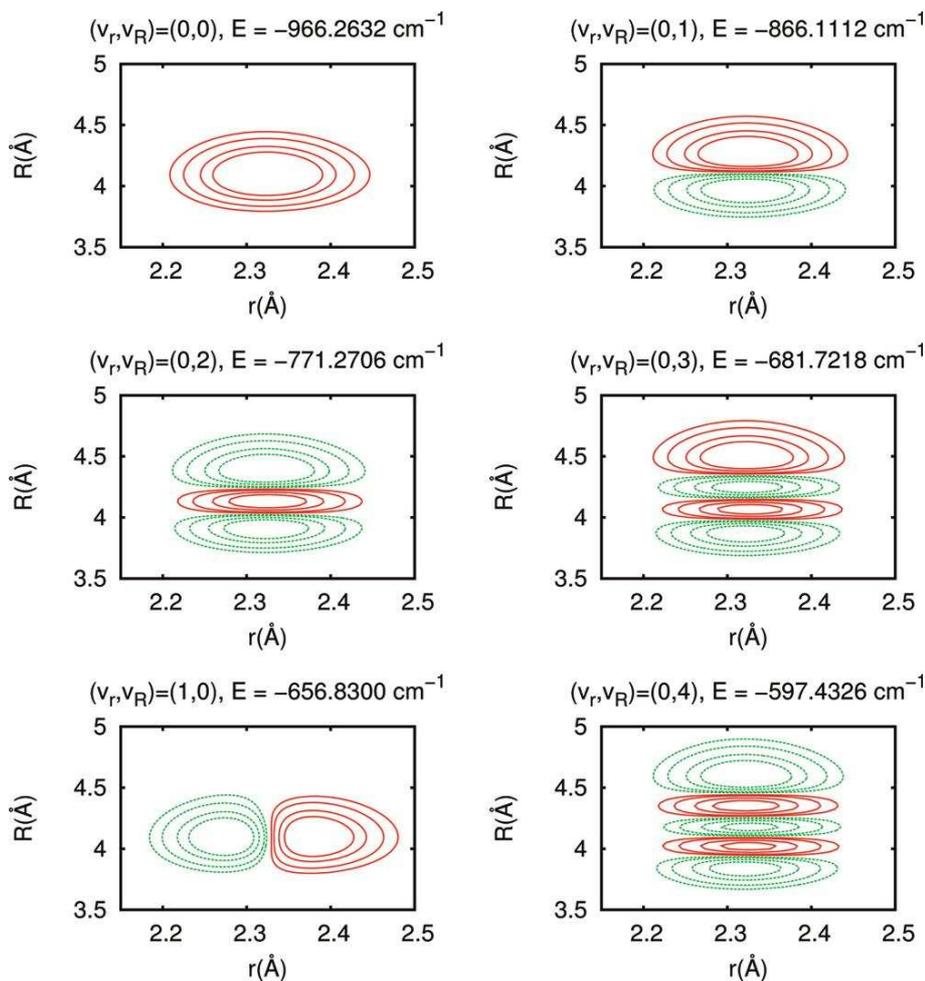


FIGURE 6 – Fonctions d’onde vibrationnelles des états liés de  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$  dans l’état électronique fondamental.

d’énergie potentielle *ab initio* (surfaces de  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$  et  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$  avec la molécule d’eau à grande distance) et des surfaces empiriques ajustées sur les spectres expérimentaux pour comparaison. Ces spectres servent à la fois pour tester les surfaces d’énergie potentielle *ab initio* et comme références pour calculer le déplacement spectral et l’élargissement éventuel dûs à la complexation avec la molécule d’eau. Les spectres simulés avec les SEP *ab initio* sont un peu déplacés vers le rouge mais leur largeur est bonne. Cela laisse penser que l’effet de la complexation sera bien reproduit.

- Les spectres d’absorption calculés en deux dimensions pour les complexes  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$  et  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$ . Ces spectres sont fortement déplacés vers le bleu par rapport aux spectres des molécules d’halogènes isolées ( $1252 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$  et  $1481 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$ ), mais ils sont très peu élargis et même, dans le cas de  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$  la largeur spectrale est légèrement plus petite pour le complexe que pour la molécule de  $\text{Cl}_2$ . Une bonne partie du déplacement spectral s’explique par la grande énergie de liaison dans l’état électronique fondamental. L’absence d’élargissement est expliquée sur la base du principe de réflexion, qui montre que la largeur du spectre

dans le cas d'un état électronique excité dissociatif est liée à la pente de la SEP de l'état excité dans la zone de Franck-Condon. Cette pente est très faible le long de la coordonnée intermoléculaire (voir Fig. ) ce qui explique pourquoi la complexation n'apporte pas d'élargissement notable. La pente la plus importante est le long de la coordonnée interhalogène et elle est légèrement plus faible pour le complexe que pour la molécule isolée dans le cas du chlore, ce qui explique le léger rétrécissement de la raie.

- La comparaison des spectres calculés pour  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$  avec les spectres expérimentaux pour  $\text{Cl}_2$  dans différents milieux d'eau condensée. Le déplacement spectral vers le bleu du complexe est beaucoup plus grand que les déplacements spectraux observés pour  $\text{Cl}_2$  dans les clathrates, la glace, et même en solution aqueuse. Cela semble indiquer que ces complexes ne sont pas présents dans ces milieux. Pour les clathrates ce n'est pas surprenant puisque tous les doublets électroniques des oxygènes sont occupés dans la formation des liaisons hydrogènes qui constituent la structure de la cage, et ils ne peuvent donc pas s'engager dans la liaison halogène décrite plus haut pour le complexe  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$ . Pour  $\text{Cl}_2$  en solution, cela signifie que le réseau des liaisons hydrogènes entre molécules d'eau n'est pas rompu par la formation de liaison  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$ , parce que la liaison  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$  est plus forte que la liaison  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$ .
- La comparaison des spectres calculés pour  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$  avec les spectres expérimentaux pour  $\text{Br}_2$  dans différents milieux d'eau condensée. Dans ce cas le déplacement spectral en solution aqueuse est compatible avec la formation de complexes  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$ .
- Le test de validité du principe de réflexion. Cette approximation donne de très bons résultats, ce qui justifie l'interprétation mentionnée plus haut concernant le faible élargissement ou même le rétrécissement de la largeur des spectres par complexation avec l'eau, qui était basée sur cette approximation.
- Le test de validité du modèle de la molécule d'eau spectatrice. Les très bons résultats donnés par ce modèle permettent d'envisager de l'utiliser pour obtenir le spectre d'absorption des molécules d'halogènes dans des environnements d'eau condensée comme les clathrates et la glace. En effet, puisque dans le cadre de ce modèle la molécule d'eau ne participe pas à la dynamique mais modifie seulement les potentiels que "voient" les molécules d'halogènes, il suffira de faire une simulation de dynamique de paquets d'onde dans laquelle seule la coordonnée  $r$  est active, et elle se déplace sur des courbes d'énergie potentielle qui sont la somme des interactions  $\text{X}-\text{X}$  et  $\text{X}-\text{H}_2\text{O}$ , les molécules d'eau restant fixes.
- L'effet de température sur le spectre de  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$ . Le spectre d'absorption de  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$  a été calculé pour 3 valeurs de la température,  $T = 0, 120, \text{ et } 300 \text{ K}$ . Comme on peut le voir sur la Figure 7, les deux bandes qui correspondent aux deux composantes  $C \leftarrow X$  et  $B \leftarrow X$  du spectre sont confondues à 300 K, mais dans le spectre à 120 K elles sont résolues, comme dans celui à 0 K. Cela peut être intéressant pour les expérimentateurs qui voudraient pouvoir sélectionner l'état électronique excité.

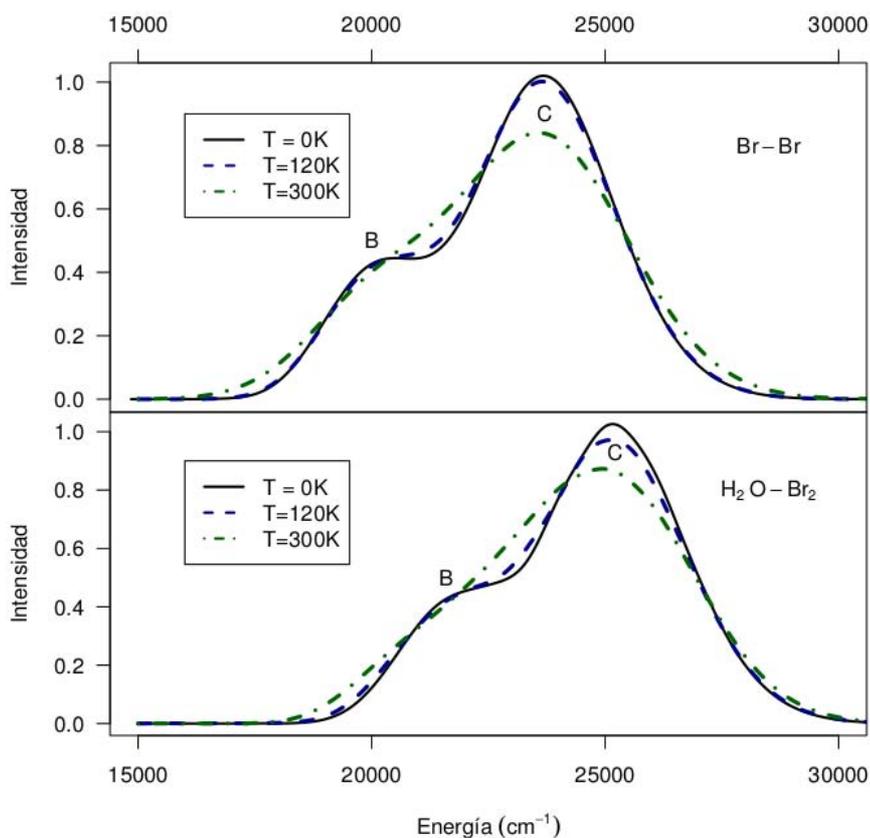


FIGURE 7 – Spectre d’absorption de  $\text{Br}_2$  (en haut) et  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Br}_2$  (en bas) à différentes températures :  $T = 0, 120, \text{ et } 300 \text{ K}$ .

- L’effet du couplage spin-orbite sur le spectre de  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Br}_2$ . La prise en compte de ce couplage s’est avérée essentielle pour la détermination correcte des maxima d’absorption des transitions  $B \leftarrow X$  et  $C \leftarrow X$ . L’effet était surtout important pour l’état  $B$ , qui est déplacé vers les plus hautes énergies par ce couplage.

## Spectroscopie Raman résonant.

Dans ce chapitre on présente la méthodologie pour simuler d’un point de vue dépendant du temps le spectre Raman résonant des complexes  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Br}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Cl}_2$  [11, 20, 21, 23, 26, 30, 43, 44]. Dans cette méthode, l’intensité d’une raie Raman est gouvernée par le recouvrement entre la fonction d’onde vibrationnelle correspondante de l’état fondamental et la *fonction Raman*. Celle-ci est obtenue par propagation de l’état vibrationnel fondamental initial porté à l’état électronique excité, modulée par un facteur de phase et intégrée par rapport au temps. La propagation de ce paquet d’ondes est donc essentielle pour comprendre le spectre Raman résonant final.

Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- Pour les deux complexes ( $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Cl}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Br}_2$ ), on observe la même tendance

pour les valeurs des fréquences vibrationnelles harmoniques  $\omega_r$  et des anharmonicités  $\omega_r \chi_r$  de la coordonnée  $r$  que celle obtenue expérimentalement pour la molécule d'halogène en milieu d'eau condensée. Dans le complexe elles diminuent, tout comme les valeurs mesurées expérimentalement en passant de la phase gazeuse à la phase aqueuse condensée.

- Dans le cas du complexe  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$ , l'intensité des raies correspondant à une excitation vibrationnelle intermoléculaire est faible par rapport à celle des raies de vibration de la diatomique. Ce résultat peut s'interpréter en observant que le paquet d'onde dans l'état excité se déplace essentiellement le long de la coordonnée  $r$ . La fonction Raman correspondante est alors surtout étalée selon cette coordonnée et très peu le long de la coordonnée intermoléculaire. Son recouvrement est donc appréciable seulement avec les états vibrationnels excités le long de la coordonnée de  $\text{Cl}_2$ .
- Dans le cas de  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$ , l'intensité des raies correspondant à une excitation vibrationnelle intermoléculaire n'est pas négligeable par rapport à celle des raies de vibration de  $\text{Br}_2$ . Par exemple, l'intensité pour l'excitation de  $(v_r, v_R) = (0, 1)$  est environ 20 % de celle pour  $(v_r, v_R) = (1, 0)$  (voir Figure 8). Dans ce cas le paquet d'onde se déplace de façon non négligeable le long de la coordonnée intermoléculaire en même temps qu'il se déplace selon  $r$ , comme on peut le voir sur le module de la fonction Raman résultante sur la Figure 9. Le recouvrement de cette fonction avec celle de niveaux excités vibrationnellement le long de la coordonnée intermoléculaire est donc non négligeable. Cela devrait permettre d'identifier la présence de complexes  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$  s'ils existent en solution.

## Conclusions générales et recommandations.

Ce chapitre débute par un résumé des résultats obtenus dans ce travail de thèse :

- Spectres d'absorption à  $T = 0$  K pour les complexes  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$  et  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$  et leur interprétation ; la comparaison de ces spectres avec les spectres expérimentaux de  $\text{Cl}_2$  et  $\text{Br}_2$  dans différents environnements d'eau condensée ; la validation de deux approximations, le principe de réflexion et le modèle de la molécule d'eau spectatrice, la première étant intéressante pour l'interprétation des spectres et la seconde pour l'extension de la simulation des spectres de molécules d'halogènes en présence d'un grand nombre de molécules d'eau ; l'effet de température sur le spectre de  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$ .
- Spectres Raman résonant : détermination du changement de fréquence de vibration de la molécule d'halogène par complexation ; faible intensité des modes de vibration intermoléculaire pour  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$  alors qu'ils ont une intensité non négligeable dans le cas de  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$ , ces deux résultats s'interprétant en examinant la fonction Raman, qui reflète l'importance du déplacement du paquet d'onde dans l'état électronique excité résonant.

Il est suivi d'une partie Recommandations et perspectives. En effet, les résultats présentés dans cette thèse constituent un des premiers pas théoriques pour comprendre ces

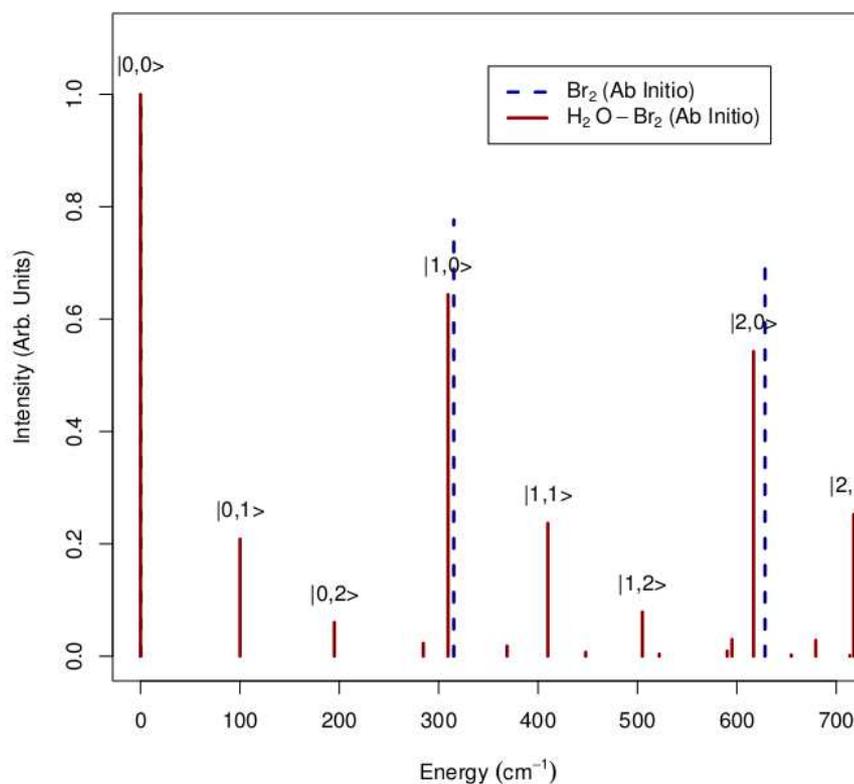


FIGURE 8 – Spectre Raman résonant de  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$  comparé à celui de  $\text{Br}_2$ . Les niveaux de vibration du complexe sont dénotés par  $|v_r, v_R\rangle$ , où  $v_r$  est le quantum de vibration selon  $r$ , la distance Br–Br, et  $v_R$  le quantum selon la coordonnée intermoléculaire  $R$ .

complexes, et pour modéliser les chromophores dans des environnements d’eau. Ce thème de recherche n’a pas encore été beaucoup exploré, c’est pourquoi beaucoup de questions restent ouvertes.

La possibilité que le groupe de Richard Loomis de l’Université de Washington à St. Louis réalise les premières expériences sur les complexes  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$  et  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$  en jets supersoniques est mentionnée. Ceci permettrait de tester directement les surfaces d’énergie potentielle utilisées dans ce travail, et de déterminer si d’autres degrés de liberté devraient absolument être inclus dans la simulation.

Il est également fait référence à un potentiel  $\text{Cl}_2\text{--H}_2\text{O}$  en cours de détermination dans le groupe de Maurice Monnerville à l’Université de Lille (France) lors de ces travaux. La forme analytique choisie pour ajuster les points *ab initio* devrait permettre dans un premier temps, grâce au modèle de l’eau spectatrice, de simuler le spectre d’absorption ou Raman de  $\text{Cl}_2$  en cages de clathrates ou dans de la glace. Enfin, à plus long terme il devrait être possible de modéliser la dynamique de photodissociation-recombinaison de  $\text{Cl}_2$  dans la glace, qui a été étudiée expérimentalement dans le groupe de V. Ara Apkarian. Ce projet nécessitera la modélisation de couplages électroniques entre états de  $\text{Cl}_2$ , et la combinaison de dynamique classique pour les noyaux et quantique pour la partie

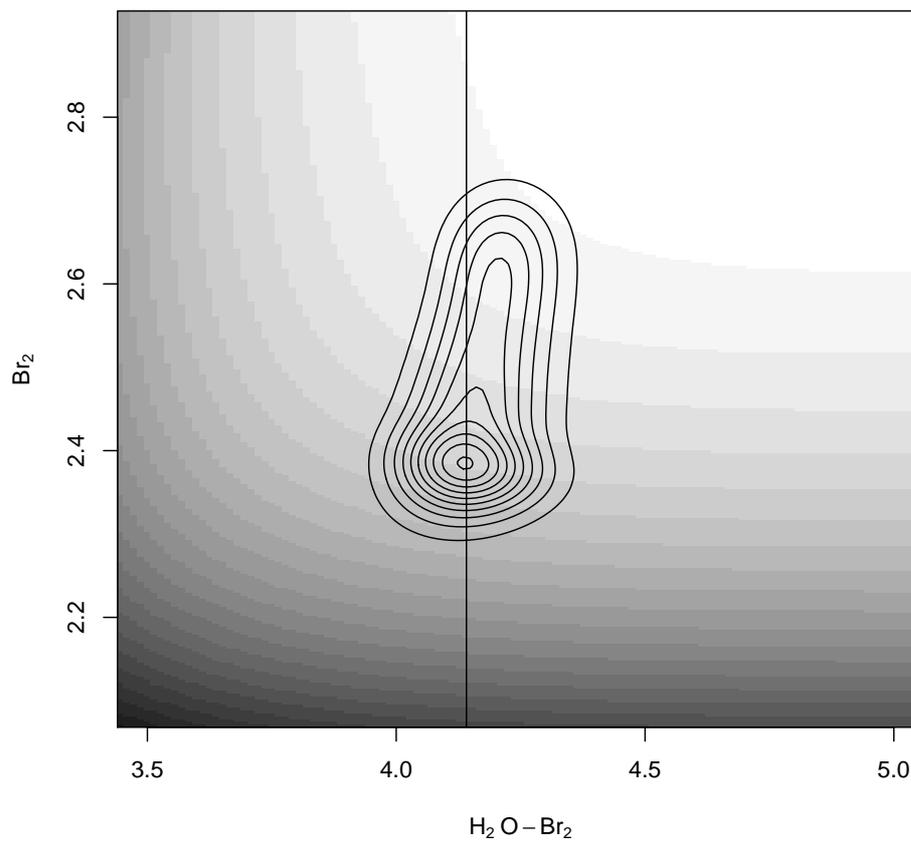


FIGURE 9 – Module de la fonction Raman pour  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$  déterminé après une propagation de 30 fs dans l'état excité.

électronique.



# Introducción.

Los clatratos son sólidos formados por moléculas encapsuladas en una jaula de aguas de talla nanométrica. Esta molécula huésped le confiere estabilidad a la caja porque de lo contrario se formaría hielo. La primera referencia que se hace de los clatratos data de hace 200 años y fue reportada por Davy [1] bajo el título “*The Bakerian Lecture: On Some of the Combinations of Oxymuriatic Gas and Oxygene, and on the Chemical Relations of These Principles, to Inflammable Bodies*”. A pesar de ello, su caracterización es complicada y ha estado sujeta a errores desde su comienzo mismo [1–4].

Las causas que dan origen a los clatratos obtenidos por Davy, son las mismas que actualmente provocan la formación de los hidratos de metanos en los gaseoductos, lo cual provoca su obstrucción. Estos últimos se forman por la humedad remanente del gas natural bajo condiciones (temperatura y presión) favorables [2].

La estequiometría de estos compuestos es también compleja. Su determinación fue clara a partir de la obtención de la estructura cristalina por medio de difracción de rayos X en los hidratos de cloro. En un cristal perfecto la estequiometría de llenado de caja sería fija. En el caso de los hidratos de cloro, solo se llenan las cajas grandes ( $5^{12}6^2$ , cajas formadas por 5 pentágonos y 2 hexágonos; ver Figura 10), mientras que en las pequeñas ( $5^{12}$ , dodecaedro; Figura 10) el llenado dependerá de la presión que sufra la muestra durante su formación [3]. El llenado de caja, así como la estequiometría variable de los hidratos de gas son problemas aún sin resolver para la comprensión de la estabilidad y la termodinámica de estos complejos [2–5].

En el caso de los hidratos de bromo la determinación de la estequiometría es aún más problemática que con su análogo de cloro. La estequiometría de los clatratos de bromo es muy variada debido a las diferentes formas de los cristales, lo que a su vez ha llevado a concluir que coexisten varias formas cristalinas [3]. En la actualidad se han identificado tres tipos de estructuras para este complejo: las estructuras tetragonal tipo I (TS-I, según sus siglas en inglés: *Tetragonal structure I*) las cuales presentan un límite estequiométrico de  $(\text{Br}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{172}$  (esto significa que hay 20 moléculas de  $\text{Br}_2$  por cada 172 molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ ) lo que equivale a una molécula de bromo por 8.6 moléculas de agua y las estructuras cúbicas de tipo I y II (CS-I y CS-II, según sus siglas en inglés: *Cubic structure type-I* y *Cubic structure type-II*) [3].

Estas últimas son las más comunes para este hidrato. La de CS-I es meta-estable pero es la cinéticamente más favorable bajo ciertas condiciones, mientras que la CS-II es la forma más estable para un rango más amplio de temperaturas y composición [3].

La otra razón por la que se estudian estos compuestos está relacionada con la cantidad de gas natural que se encuentra encerrada en estas estructuras en el fondo marino y de ahí la promesa que representa para el ciclo del carbono en la tierra y como futura fuente

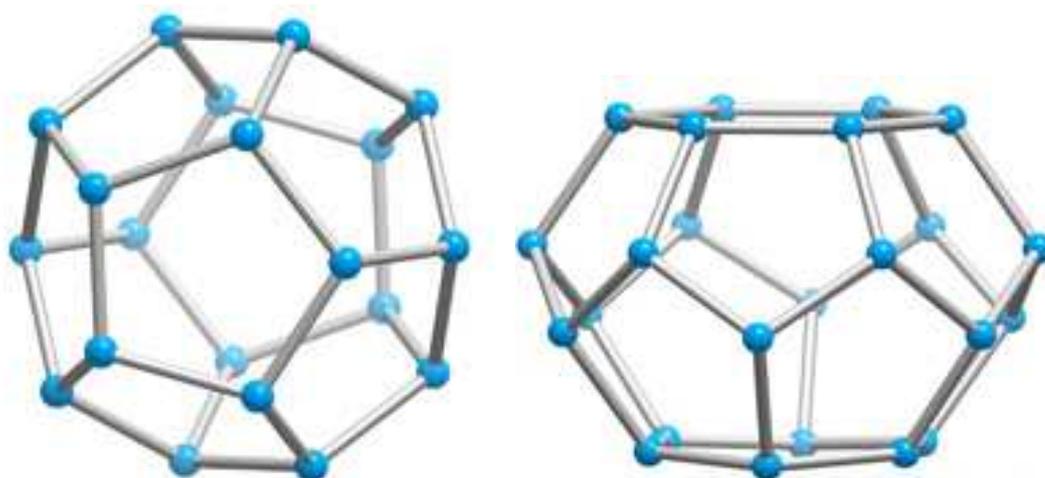


Figura 10: Esquema de las cajas tipo  $5^{12}$  a la izquierda y  $5^{12}6^2$  a la derecha. La primera es un dodecaedro y la segunda es un tetracaedro (está compuesto por 12 caras pentagonales y 2 hexagonales). En estas cajas, las moléculas de agua se encuentran situadas en los vértices y la molécula huésped se aloja en el interior.

de energía (ver Figura 11) [6–9]. Los estimados actuales de gas natural encerrados en hidratos oscilan entre  $10^{15}$  y  $5 \times 10^{15}$   $m^3$  [6]. Esta variación obedece a la estimación de la *zona de estabilización del hidrato de metano*. Esta última se encuentra en el mar a una profundidad que oscila entre 1000 m y 3000 m con excepción del Océano Ártico, en el que los clatratos se pueden encontrar a una profundidad de 250 m [7–9]. Por otra parte, los clatratos también se encuentran en la tierra y es en el *permafrost* (la parte de continental que permanece helada todo el año) [7–9].

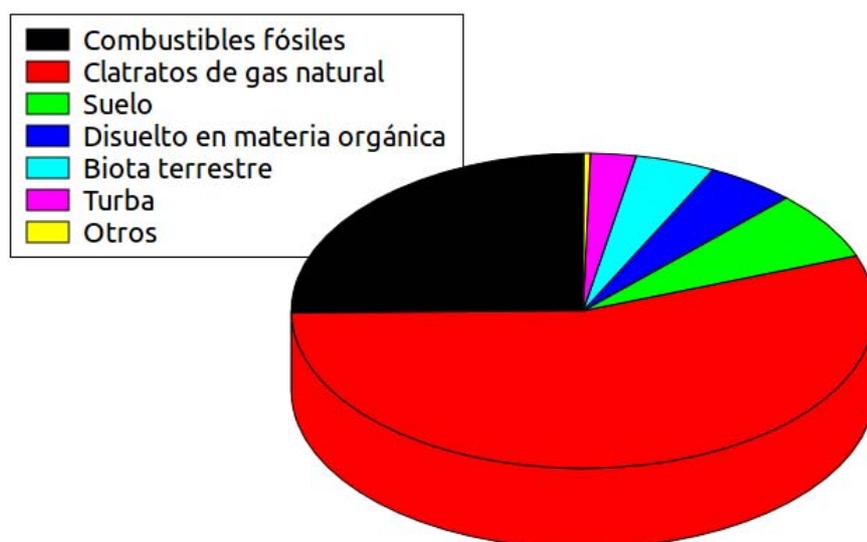


Figura 11: Reserva de carbono en la tierra. Este es un indicador para contabilizar las reservas de combustible [7–9].

Otro motivo para el estudio de estos compuestos está relacionado con su acción directa sobre el medio ambiente. La promesa energética que representan los hidratos de metano es al mismo tiempo una amenaza ecológica [8, 9]. Este gas es veintitrés veces más eficiente que el CO<sub>2</sub> en la retención del calor en la atmósfera. Debido a las condiciones tan específicas que necesita para ser retenido en los clatratos, si llegase a liberarse súbitamente el metano, puede suponer una amenaza [8, 9].

Para una mejor comprensión de la estructura y la formación de estos complejos fue necesario llevar a cabo un estudio teórico en el que se reemplazó el metano por una molécula de halógeno. El cambio se produjo porque el halógeno tiene su espectro de absorción en la región del visible al ultravioleta próximo (UV) que es más accesible experimentalmente que el del metano (UV). Por lo anterior se obtienen resultados experimentales [3, 10–13] para los halógenos, que son a su vez los antecedentes de esta investigación. Por otra parte, tratar un complejo que involucra varias moléculas de agua es impracticable por lo que fue necesario reducir la cantidad de grados de libertad del problema.

Se introduce un modelo de dimensionalidad reducida en el que se tienen en cuenta las interacciones halógeno-halógeno y halógeno-agua. Esto responde a las superficies de energía potencial calculadas a través de métodos *ab initio* [14], que son un punto de partida.

En otro orden, para tener una idea de la dinámica que tiene lugar en nuestro modelo, se emplearon diferentes técnicas de probada eficiencia en otros problemas de la física atómica y molecular y la química-física [15–30]. Todas estas son de naturaleza cuántica, es por ello que tomar en cuenta más grados de libertad de los propuestos en la superficie de energía potencial calculada [14] hacen que el problema sea de difícil resolución. Estos modelos se pueden separar en dos grandes grupos: los que se basan en la resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el cálculo de las funciones de onda, así como sus energías [15–20] y la propagación de paquete de ondas (en esta se relacionan magnitudes dinámicas con observables) [20–30]. Haciendo uso de estos métodos se tratará de dar respuesta a la siguiente interrogante:

¿Qué mecanismos se manifiestan al incidir radiación electromagnética sobre los cromóforos en agua?

Como hipótesis podemos formular que los mecanismos que se manifiestan en la interacción entre los cromóforos y el agua son:

- Al excitar al cromóforo con radiación electromagnética, esta energía es utilizada para recombinarse con las moléculas de agua.
- La espectroscopía del cromóforo en presencia de una molécula de agua está regida por su evolución temporal.

En aras de reafirmar lo antes expuesto, se trazó como objetivo general *caracterizar teóricamente la fotoabsorción y la fotodisociación de cromóforos en presencia de agua*. Para su cumplimiento se han trazado las siguientes metas:

- Obtener mediante simulación teórica la espectroscopía de absorción de dihalógenos en presencia de agua, así como su comparación con los resultados experimentales.
- Obtener mediante simulación teórica la espectroscopía Raman de dihalógenos en presencia de agua, así como su comparación con los resultados experimentales.

- Relacionar la dinámica del sistema objeto de estudio con su espectroscopía de absorción y Raman.

El trabajo se encuentra dividido en 4 capítulos, conclusiones generales y bibliografías. En el Capítulo 1 se muestran los trabajos experimentales que se han llevado a cabo en los complejos que se estudian. Por la importancia que reviste para los resultados obtenidos, se dedica el Capítulo 2 a los potenciales de interacción y a las superficies de energía potencial empleadas. El Capítulo 3 está dedicado a la espectroscopía de absorción. Se explica la metodología empleada, los resultados obtenidos los cuales se discuten y al final se arriba a conclusiones parciales. El Capítulo 4 se dedica a la espectroscopía Raman. En este se muestra la metodología que se empleó, los resultados obtenidos los cuales se discuten y las conclusiones parciales. A continuación vienen las conclusiones generales, las recomendaciones para trabajos posteriores y la bibliografía.

# Capítulo 1

## Resultados experimentales.

En el presente capítulo se muestran los resultados experimentales obtenidos en su mayor parte por los grupos dirigidos por los profesores Kenneth C. Janda y V. Ara Apkarian de la Universidad de California. Estos resultados sirven de antecedentes a esta investigación, de ahí que por la importancia que revisten se les ha dedicado un capítulo.

### 1.1. Espectrometría de absorción.

La espectroscopía de los halógenos es muy dependiente del ambiente en el que este se encuentre. En la Figura 1.1 se muestra el espectro en el rango de UV-visible para el  $\text{Br}_2$ .

En el estado básico (denominado  $X$ ) los orbitales moleculares están llenos hasta el orbital ocupado más alto,  $\pi^*$  (HOMO, según sus siglas en inglés: *highest occupied molecular orbital*). La excitación electrónica más baja es aquella que promueve un electrón del HOMO al orbital molecular desocupado más bajo,  $\sigma^*$  (LUMO, según sus siglas en inglés: *lowest unoccupied molecular orbital*). Debido al acoplamiento espín-órbita existen varios estados electrónicos de valencia asociados a esta transición monoeléctrica del HOMO al LUMO en esta aproximación de orbitales moleculares. Los tres que son observados comúnmente son referidos con las letras  $A$ ,  $B$  y  $C$ . La diferencia radica en la simetría de sus momentos angulares [10].

La espectroscopía de absorción de los dímeros de cloro, bromo y yodo es dominada por dos de estos estados de excitación de valencia. El primero comúnmente denominado  $C$  es repulsivo. El espectro de absorción asociado a la transición  $C \leftarrow X$  es un espectro suave y continuo, aún en fase gaseosa. La otra excitación importante,  $B \leftarrow X$ , ocurre a una energía más baja que para el estado  $C$  ya que el  $B$  presenta un pozo. Los estados  $B$  y  $C$  están cercanos en energía y el resultado es un solapamiento de los espectros. En el límite de acoplamiento de Russell-Saunders, el estado  $B$  es un triplete y la transición  $B \leftarrow X$  solo es permitida debido al acoplamiento espín-órbita. De ahí que esta sea muy débil para el  $\text{Cl}_2$  y aumente su intensidad para el  $\text{Br}_2$  y el  $\text{I}_2$ . La Figura 1.1 muestra el espectro asociado a la transición  $B \leftarrow X$  como un “hombro” en el lado de energías más bajas de la banda  $C \leftarrow X$ . Por otra parte, cada una de las moléculas exhiben una transición  $A \leftarrow X$  tan débil que un análisis de la misma carecería de confianza.

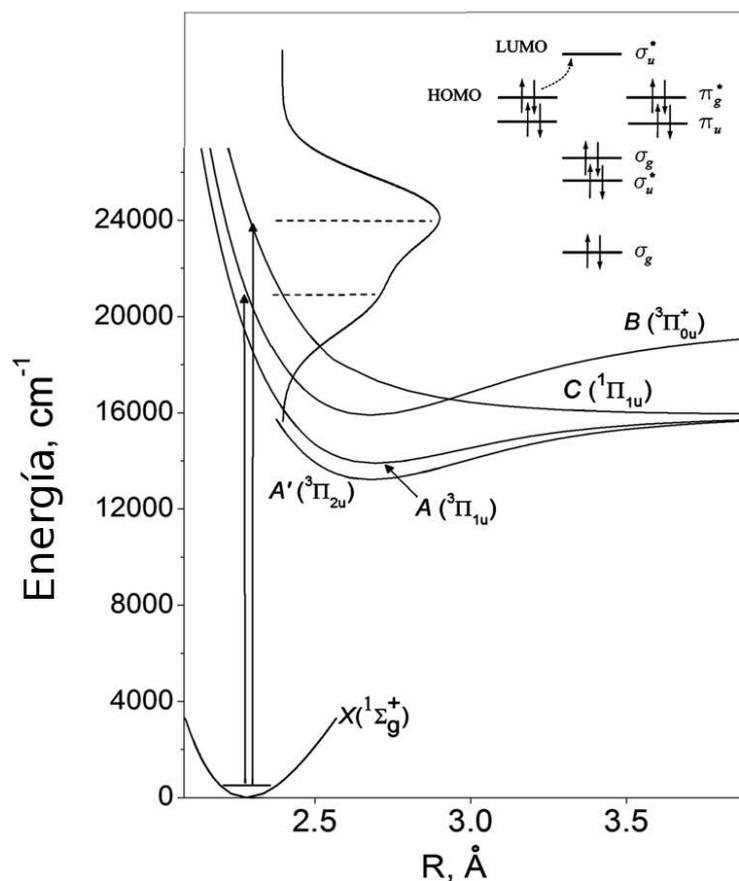


Figura 1.1: Estados electrónicos y espectros de absorción en el rango de UV-visible para el dímero de bromo. Adaptada de la referencia [10]

### 1.1.1. Sistema $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$ .

En estos complejos moleculares, después de la excitación se pueblan varios estados electrónicos. En el caso de la espectroscopía de absorción del  $\text{Cl}_2$  (y más adelante en el caso del  $\text{Br}_2$  también) está dominada por la transición entre dos estados electrónicos. El estado excitado denominado por la letra  $C$  es repulsivo, por lo que la banda de absorción asociada a la transición  $C \leftarrow X$  sea continua y suave. Otra transición presente es la  $B \leftarrow X$ . Este estado electrónico se encuentra a más baja energía que el  $C$ . En el caso del  $\text{Cl}_2$  la intensidad de la transición  $B \leftarrow X$  es menor que en el caso del  $\text{Br}_2$ . La transición dominante en el  $\text{Cl}_2$  es la  $C \leftarrow X$  como se muestra en la Figura 1.2 [3].

En las condiciones experimentales de preparación del hidrato de cloro, la mayor parte del cloro está localizada en las jaulas  $5^{12}6^2$  de la estructura cristalina CS-I. A pesar de la alta precisión con que se llevó a cabo el experimento, el espectro del  $\text{Cl}_2$  en el clatrato a una temperatura  $T = 200$  K es el mismo que en el caso del halógeno en fase gaseosa (ver panel  $a$  de la Figura 1.2), esto indica que la molécula huésped apenas tiene interacción con las moléculas de agua. La estrechez del espectro se explica por el hecho de que la molécula de cloro está en el centro de la jaula y a  $3.45$  Å de los oxígenos circundantes. A esta distancia, el cloro en el estado excitado puede permanecer sin ser perturbado dentro de la jaula, ya que no hay interacción directa entre la pared de la caja y el orbital LUMO

del cloro. En el caso del  $\text{Cl}_2$  en disolución acuosa está desplazada  $500 \text{ cm}^{-1}$  a energías más altas [3].

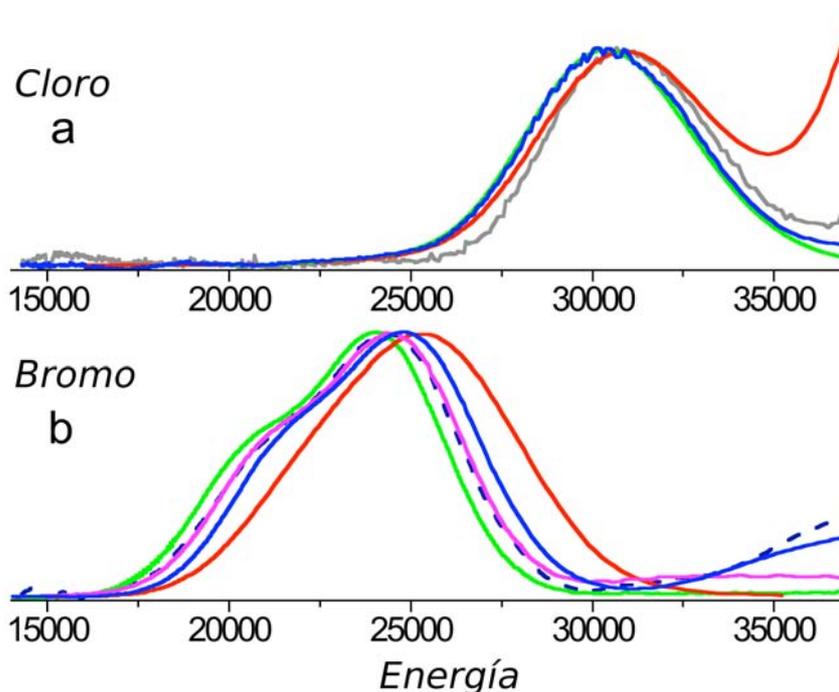


Figura 1.2: Espectros para el a) cloro y b) bromo en diferentes entornos. En cada uno de los paneles, la curva verde corresponde a la fase gaseosa y la roja al halógeno en solución acuosa. Para el cloro, la curva azul corresponde al que está encerrado en cajas de tipo  $5^{12}6^2$  a  $T=200 \text{ K}$ , la gris es a  $T=77 \text{ K}$ . Para el bromo, la curva azul es para las estructuras TS-I, la magenta para las CS-II y la línea discontinua azul oscura es para el bromo en cajas  $5^{12}6^4$  de clatratos dopados con THF. La energía está expresada en  $\text{cm}^{-1}$ . Imagen adaptada de la referencia [3] y cedida por cortesía de sus autores.

Cuando el hidrato de cloro se enfrió a  $T = 77 \text{ K}$  hubo un corrimiento de  $500 \text{ cm}^{-1}$  hacia energías más altas del espectro de absorción, el cual quedó más cerca del obtenido para una disolución acuosa aunque preservó el mismo ancho que tenía a  $T = 200 \text{ K}$  [3]. Lo anterior sugiere que el cloro sigue dentro de la caja y que el desplazamiento está asociado a la aproximación del dihalógeno a la pared de la jaula [3].

### 1.1.2. Sistema $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$ .

El espectro de absorción para el  $\text{Br}_2$  en fase gaseosa y en solución fue registrado en una cápsula cerrada de cuarzo a una temperatura  $T = 293 \text{ K}$ . Las muestras de bromo en hielo se prepararon a una temperatura  $T = 120 \text{ K}$  [12].

Para una comparación directa en las mismas condiciones experimentales se llevó a cabo el estudio del  $\text{Br}_2$  en fase gaseosa. A pesar de que estos halógenos han sido muy bien estudiados en otras ocasiones [12, 41], se llegó a los mismos resultados:

- El pico más intenso se encuentra alrededor de los  $24000 \text{ cm}^{-1}$  y está asociado a la transición del estado ligado al continuo disociativo  $C^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g$ .

- El “hombro” que aparece cerca de los  $21000\text{ cm}^{-1}$  está determinado por la transición  $B^3\Pi_{0u} \leftarrow X^1\Sigma_g$ .
- Finalmente se identificó una pequeña cola hacia el rojo (energías más bajas) que está asociada a la transición  $A^3\Pi_{1u} \leftarrow X^1\Sigma_g$  (ver Figura 1.3 panel A) [12, 41].

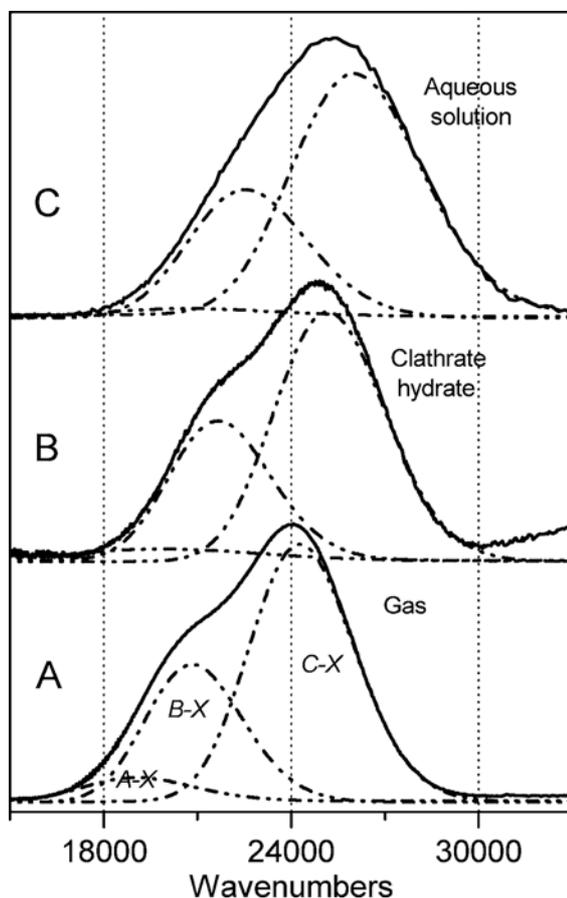


Figura 1.3: Espectro de absorción en: (A) fase gaseosa a  $T = 293\text{ K}$ , (B) hidrato a  $T = 250\text{ K}$  (la señal de fondo debido a la dispersión de la luz fue removida. El proceso de sustracción se basó en considerar como primera aproximación que la señal de fondo es una línea recta inclinada) y (C) agua líquida a  $T = 293\text{ K}$ . Las líneas discontinuas en cada caso corresponden a las transiciones  $C^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g$ ,  $B^3\Pi_{0u} \leftarrow X^1\Sigma_g$  y  $A^3\Pi_{1u} \leftarrow X^1\Sigma_g$ . Imagen extraída de la referencia [12] y cedida por cortesía de sus autores.

El espectro del  $\text{Br}_2$  confinado en una jaula de clatratos es mostrado en la Figura 1.3 panel B y con relación al espectro en fase gaseosa se encuentra desplazado en  $360\text{ cm}^{-1}$ . Comparativamente, este es más parecido al  $\text{Br}_2$  en fase gaseosa (en cuanto a estructura) que al espectro registrado en solución acuosa o hielo amorfo (Figura 1.3 panel C).

En el caso del  $\text{Br}_2$  en agua líquida y hielo amorfo el centro se encuentra desplazado cerca de  $1700\text{ cm}^{-1}$  con relación al caso del  $\text{Br}_2$  en fase gaseosa. La explicación para este corrimiento a energías más altas, así como el ensanchamiento del espectro se puede explicar por un efecto que ocurre en los halógenos con gases nobles. En el caso de estos últimos la energía de enlace entre el isómero lineal es comparable con la del isómero perpendicular (forma de “T”). Esto se puede explicar porque cuando el gas noble se encuentra

perpendicular al enlace halógeno-halógeno y a una distancia apropiada, siente una fuerza extra de *van der Waals* ya que el átomo de gas interactúa con ambos halógenos [12].

En el caso de la configuración lineal, esta interacción con el segundo átomo de halógeno es casi despreciable debido a que las fuerzas de atracción de *van der Waals* son proporcionales a  $r^{-6}$ . Por otra parte, el pozo de potencial en esta configuración está determinado por la corta distancia entre el gas noble y la molécula de dihalógeno. Esta última se explica por el hecho que el orbital anti-enlazante  $\sigma^*$  al final de la molécula de dihalógeno queda vacío lo que permite que el gas noble se acerque más que en otra configuración posible [12]. Este acercamiento hace que el enlace halógeno-gas noble sea más fuerte. Al mismo tiempo, al ganar un electrón este orbital  $\sigma^*$  la distancia de equilibrio se hace mayor, de manera que la región de Franck-Condon en el estado excitado es disociativa en la coordenada intermolecular. Todo lo anterior se muestra en el esquema de la Figura 1.4.

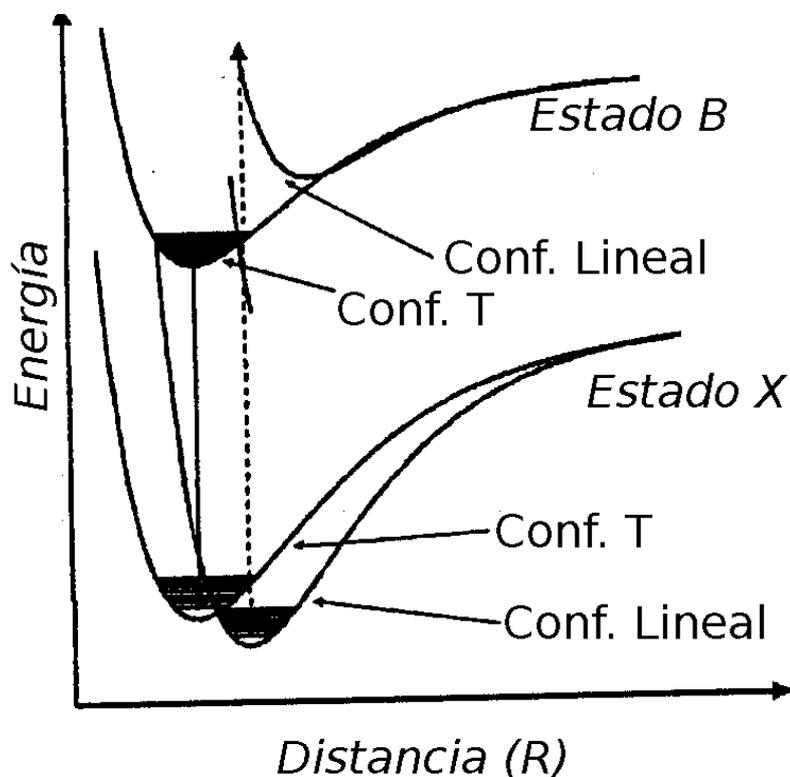


Figura 1.4: Esquema de la transición del estado electrónico *X* al *B* en un complejo halógeno-gas noble para las configuraciones en forma de T y lineal.

El efecto anterior es aún más importante en moléculas polares enlazadas a halógenos. Para el complejo  $\text{H}_2\text{O}-\text{Br}_2$  fue confirmado lo anteriormente explicado y en la configuración lineal  $\text{O}-\text{Br}-\text{Br}$  la distancia para el enlace  $\text{O}-\text{Br}$  calculada por métodos *ab initio* fue de  $2.85 \text{ \AA}$  [13]. Esto es debido a la interacción entre el doblete libre del oxígeno con el orbital molecular  $\sigma^*$  del halógeno. Según los cálculos de Legon et al. [13], la carga transferida del oxígeno a la molécula de  $\text{Br}_2$  es despreciable durante la formación del enlace. Sin embargo, la molécula de bromo está fuertemente polarizada por el agua: el 5 % de la carga electrónica es transferida del Br enlazado con el oxígeno al bromo que no participa en el enlace [12].

En este caso es necesario pensar en dos efectos del solvente sobre el espectro. Primero, la presencia del solvente en la interacción, provoca una disminución de la energía del estado electrónico fundamental mayor que en el excitado; esto provoca un corrimiento en el espectro al azul (a energías más altas), mientras que si el efecto es inverso, entonces el corrimiento del espectro es hacia el rojo (energías más bajas) [12].

Ahora, en el caso del Br<sub>2</sub> encerrado dentro de una jaula de clatrato, las bandas de absorción están desplazadas al azul, aunque no se aprecia un ensanchamiento significativo del espectro. En el caso de una jaula de clatrato, los pares de electrones del oxígeno están ocupados en la formación de los puentes de hidrógenos del clatrato. Así una molécula de bromo enjaulada no puede interactuar con los pares sueltos del oxígeno como en el caso del Br<sub>2</sub> en disolución acuosa o en hielo amorfo [12].

## 1.2. Espectrometría Raman.

Otro conjunto de datos colectados que permiten tener una visión de la interacción entre la molécula huésped y la caja es a través de la espectroscopía Raman [3]. Estos resultados son resumidos en la Tabla 1.1.

Cuadro 1.1: Frecuencias vibracionales y constantes de anarmonicidad (expresadas en cm<sup>-1</sup>) para los dímeros de cloro y bromo en fase gaseosa, cajas de clatratos y solución acuosa [3].

Ambiente	Cloro		Bromo	
	$\omega_e^b$	$\omega_e x_e^c$	$\omega_e^b$	$\omega_e x_e^c$
Fase gaseosa	559.7	2.67	323.3	1.06
Caja 5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup>			321.2	0.82
Caja 5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup>			317.5	0.70
Solución acuosa	538.0 <sup>a</sup>		306.0	

<sup>a</sup> [45], <sup>b</sup>  $\omega_e$  es la frecuencia armónica ( $\pm 0.1$  cm<sup>-1</sup>) (para el <sup>35</sup>Cl<sub>2</sub> y <sup>78,81</sup>Br<sub>2</sub>), <sup>c</sup>  $\omega_e x_e$  constante de anarmonicidad ( $\pm 0.05$  cm<sup>-1</sup>)

Como se muestra en la Tabla 1.1, las frecuencias de vibración y las primeras anarmonicidades para el bromo en una jaula del tipo 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup> es de 317.5±0.1 cm<sup>-1</sup> y  $\omega_e x_e = 0.82 \pm 0.05$  cm<sup>-1</sup>, mientras que en una más grande (5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>) estas decaen a los valores  $\omega_e = 321.2 \pm 0.1$  cm<sup>-1</sup> y  $\omega_e x_e = 0.7 \pm 0.05$  cm<sup>-1</sup> [3]. Estos valores son más bajos que los obtenidos para el bromo en fase gaseosa ( $\omega_e = 323.3$  cm<sup>-1</sup> y  $\omega_e x_e = 1.06$  cm<sup>-1</sup>) pero más altos que en disolución acuosa ( $\omega_e = 306.0$  cm<sup>-1</sup>). La diferencia fundamental con la espectroscopía UV-visible antes descrita es que las frecuencias de vibración reportadas son características del estado electrónico fundamental.

Para el caso del bromo en una jaula del tipo 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup> la frecuencia de vibración es la más cercana a la de fase gaseosa, alejándose así de esta cuando el dihalógeno se encuentre en una caja de mayores dimensiones. A primera vista, esta tendencia resulta contraria a la intuición; sin embargo, la explicación resulta de considerar la polarización de la molécula huésped dentro del campo eléctrico neto de la caja de aguas. El estado electrónico

fundamental pudiera tener una mezcla de estados de ion-par el cual tiene frecuencias vibracionales más bajas, aunque esto dependerá de la cercanía de las paredes de la caja [3]. En una jaula más grande, la molécula de dihalógeno puede situarse más cerca de las paredes donde el campo eléctrico la polariza fuertemente y entonces la frecuencia de esta disminuye. En una pequeña, la molécula huésped está situada más cerca del centro de la misma polarizándose menos [3].

Nótese además que la constante de anarmonicidad disminuye también a medida que la jaula se hace más grande, alejándose de la obtenida para la fase gaseosa. Esto implica que la caja aumenta la energía potencial a medida que el halógeno se mueve de su posición de equilibrio. Ello apunta a que el halógeno en la caja se puede mover hacia una de las paredes. Todo esto cae aún en el campo de la especulación hasta tanto se desarrolle un modelo apropiado para explicar dichos fenómenos [3].



## Capítulo 2

# Potenciales de interacción $X_2$ -Agua ( $X=Cl, Br$ ).

### 2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer.

Para el estudio de sistemas moleculares, se tienen en cuenta varias aproximaciones. Una de las más importante es la aproximación de Born-Oppenheimer.

A partir de la función de onda molecular  $|F\rangle$  la cual comprende los grados de libertad electrónicos ( $\mathbf{q}$ ) y nucleares ( $\mathbf{Q}$ ), se aplica la separación de variables en el cual  $|F\rangle$  se separa en una función de onda nuclear  $|\Psi(\mathbf{Q})\rangle$  y una para los electrones que depende paraméricamente de las coordenadas nucleares  $|\Xi(\mathbf{q}; \mathbf{Q})\rangle$  [26].

El Hamiltoniano molecular se escribe como [26]:

$$\hat{H}_{mol}(\mathbf{Q}, \mathbf{q}) = \hat{T}_{nu}(\mathbf{Q}) + \hat{H}_{el}(\mathbf{q}; \mathbf{Q}) \quad (2.1)$$

donde  $\hat{T}_{nu}(\mathbf{Q})$  es el término de energía cinética de los núcleos, el cual toma en cuenta a los operadores diferenciales asociados a las coordenadas nucleares solamente y  $\hat{H}_{el}(\mathbf{q}; \mathbf{Q})$  es el Hamiltoniano electrónico que depende paraméricamente de  $\mathbf{Q}$ . Este último tiene en cuenta la energía cinética de los electrones, la energía potencial electrostática, la repulsión electrón-electrón y núcleo-núcleo así como la atracción núcleo-electrón. En una representación adiabática se expande la función de onda molecular:

$$|F(\mathbf{Q}, \mathbf{q})\rangle = \sum_k |\Psi_k(\mathbf{q})\rangle |\Xi_k(\mathbf{q}; \mathbf{Q})\rangle \quad (2.2)$$

donde  $|\Xi_k(\mathbf{q}; \mathbf{Q})\rangle$  es una solución de la ecuación de Schrödinger electrónica para una configuración fija de los núcleos  $\mathbf{Q}$ .

$$\left[ \hat{H}_{el}(\mathbf{q}; \mathbf{Q}) - V_k(\mathbf{Q}) \right] |\Xi_k(\mathbf{q}; \mathbf{Q})\rangle = 0 \quad (2.3)$$

Nótese que la función de onda electrónica  $|\Xi_k(\mathbf{q}; \mathbf{Q})\rangle$  y su correspondiente energía  $V_k(\mathbf{Q})$  depende de la posición de los núcleos. El subíndice  $k$  representa los diferentes estados electrónicos,  $k = 0$  corresponde al estado fundamental,  $k = 1$  al primer estado excitado y así sucesivamente.

Se toma en cuenta ahora la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para la molécula y se inserta la expresión (2.2) multiplicada por la izquierda por  $\langle \Xi_k(\mathbf{q}; \mathbf{Q})|$ ,

considerando además la propiedad de ortogonalidad de la función de onda electrónica para cada configuración nuclear  $\mathbf{Q}$ . Se obtiene un conjunto de ecuaciones acopladas para calcular la función de onda nuclear:

$$\sum_{k'} \langle \Xi_k(\mathbf{q}; \mathbf{Q}) | \hat{T}_{nu} | \Psi_{k'}(\mathbf{Q}) \Xi_{k'}(\mathbf{q}; \mathbf{Q}) \rangle + [V_k(\mathbf{Q}) - E] |\Psi_k(\mathbf{Q})\rangle = 0 \quad (2.4)$$

Al tomar en cuenta que la función de onda electrónica varía suavemente con las coordenadas nucleares, se puede hacer la aproximación:

$$\hat{T}_{nu} [|\Psi_{k'}(\mathbf{Q}) \Xi_{k'}(\mathbf{q}; \mathbf{Q})\rangle] \approx \left[ \hat{T}_{nu} |\Psi_{k'}(\mathbf{Q})\rangle \right] |\Xi_{k'}(\mathbf{q}; \mathbf{Q})\rangle \quad (2.5)$$

dado que  $\hat{T}_{nu}$  es una combinación bilineal de operadores de derivadas respecto a  $\mathbf{Q}$ . Este paso es la aproximación de Born-Oppenheimer.

Así se puede reducir el sistema de ecuaciones acopladas (2.4) a un conjunto de ecuaciones desacopladas

$$\left[ \hat{T}_{nu}(\mathbf{Q}) + V_k(\mathbf{Q}) - E \right] |\Psi_k(\mathbf{Q})\rangle = 0 \quad (2.6)$$

Con la aproximación de Born-Oppenheimer la solución del problema se divide en dos etapas [26]:

- La solución de la ecuación de Schrödinger electrónica para configuraciones nucleares fijas.
- La solución del problema nuclear con el potencial obtenido en el paso anterior.

La esencia de esta aproximación está en la gran diferencia entre las velocidades de los núcleos y de los electrones. En comparación con los electrones, los núcleos son mucho más pesados y por ende se mueven de forma más lenta dado que las fuerzas que actúan sobre ellos tienen el mismo origen: electrostático. No se consideran aquí las colisiones de altas energías en las cuales los núcleos pueden tener grandes velocidades. La enorme diferencia de escalas de tiempos entre ambos movimientos (el de los electrones y los núcleos) es lo que permite la separación del movimiento nuclear del electrónico.

Entonces si la función de onda electrónica varía suavemente con  $\mathbf{Q}$ , el acoplamiento entre los distintos estados electrónicos debido a los términos cinéticos es despreciable (y se cumple además la aproximación (2.5)) por lo que la transición de la función de onda de un estado electrónico a otro es muy poco probable. Si por otra parte, dos estados electrónicos están fuertemente mezclados en una región del espacio de coordenadas nucleares, esto quiere decir que el carácter suave de la función de onda electrónica con respecto a  $\mathbf{Q}$  se pierde y por ende sus derivadas varían de forma abrupta con respecto a  $\mathbf{Q}$ ; entonces el acoplamiento no adiabático se torna sustancial. En estas regiones la aproximación de Born-Oppenheimer no puede ser aplicada.

A partir de la aproximación de Born-Oppenheimer la función de onda molecular independiente del tiempo se puede reescribir para cada estado electrónico como:

$$|F_{kl}(\mathbf{Q}, \mathbf{q})\rangle = |\Psi_{kl}(\mathbf{Q})\rangle |\Xi_k(\mathbf{Q}; \mathbf{q})\rangle \quad (2.7)$$

donde  $|\Xi_k(\mathbf{Q}; \mathbf{q})\rangle$  es la  $k$ -ésima solución de la ecuación de Schrödinger electrónica y  $|\Psi_{kl}(\mathbf{Q})\rangle$  son las distintas soluciones de la ecuación de Schrödinger nuclear para un estado electrónico particular  $k$  con energía  $E_{kl}$ . El subíndice  $l$  se refiere a una solución de esta ecuación para los núcleos y comprende al conjunto de números cuánticos asociado a los estados vibracionales y rotacionales.

## 2.2. Superficie de energía potencial.

Para el estudio llevado a cabo se utilizaron diferentes superficies de energía potencial (SEP) que describen la interacción de los núcleos debido a la nube de electrones que los rodean.

En el caso de los compuestos  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$  y  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$ , las transiciones más intensas para los halógenos en el rango espectral que va del ultravioleta (UV) al visible son las  $B^3\Pi_{0u} \leftarrow X^1\Sigma_g^+$  y  $C^1\Pi_{1u} \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ .

Para ambos complejos la geometría utilizada fue la de equilibrio que se presenta en la Figura 2.1 y que fue encontrada por Hernández-Lamoneda et al. [14]. Esta estructura

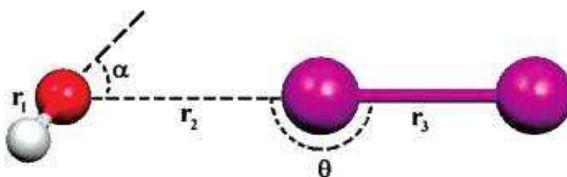


Figura 2.1: Configuración geométrica de la molécula. A la izquierda se representa la molécula de agua y a la derecha (en magenta) la molécula de dihalógeno (Cl o Br).

geométrica está determinada por la interacción entre uno de los dos dobletes electrónicos libres del oxígeno (ya que de los 6 electrones de valencia, 2 están ocupados en la interacción con el hidrógeno de donde quedan 4) y el orbital  $\sigma^*$  del enlace entre los halógenos que está vacío en el estado fundamental. El orbital  $\sigma^*$  está dirigido a lo largo del eje X-X y es por ello que el enlace es lineal y más energético que un enlace *van der Waals* habitual.

El ángulo formado por los hidrógenos con respecto al eje O-X-X está determinado por el hecho de que en la molécula de agua los dos dobletes electrónicos y los dos enlaces O-H forman un tetraedro alrededor del átomo de oxígeno, según se muestra en la Figura 2.2. Todo lo antes dicho está confirmado desde el punto de vista experimental [13, 31, 46] y teórico [14].

### 2.2.1. Sistema $\text{H}_2\text{O} - \text{Cl}_2$ .

A fin de establecer una referencia en los cálculos, se llevaron a cabo estudios en los que se utilizaron potenciales empíricos obtenidos a partir de los resultados experimentales. En el caso de la molécula de  $\text{Cl}_2$ , se utilizaron los potenciales propuestos por Barrow et al. [32] y Burkholder and Blair [33] y el resultado obtenido se comparó con su análogo calculado por métodos *ab initio* [14] con la molécula de agua a una distancia de 16.0 Å, en la que la perturbación del agua sobre halógeno es despreciable (ver Figura 2.3).

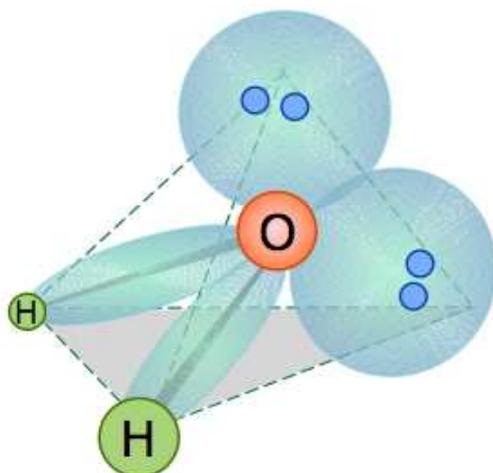


Figura 2.2: Geometría de coordinación de la molécula de agua: Los dos dobles electrónicos y los dos enlaces O-H forman un tetraedro.

Cuadro 2.1: Características geométricas del complejo  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$  [14]. Las coordenadas están expresadas en Å, así como los ángulos en grados y referidos según la Figura 2.2. El método teórico empleado es Møller-Plesset de segundo orden (MP2) y las siglas AVDZ y AVTZ se refieren a las bases empleadas [47, 48].

	Teoría[14]		Experimento [31]
	MP2/AVDZ	MP2/AVTZ	
$r_1$	0.966	0.962	
$r_2$	2.762	2.771	2.8479
$r_3$		2.008	
$\theta$	180.0	180.0	
$\angle\text{H-O-H}$	104.1	104.4	
$\alpha$	47.7	49.0	43.0

Con la Figura 2.1 y la Tabla 2.1, se tiene una idea de la disposición espacial del complejo  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$ .

Las superficies de energía potencial reportadas al ser de dimensionalidad reducida, toma en cuenta las variaciones de las coordenadas  $r_2$  y  $r_3$  (ver Figura 2.1). Las demás fueron fijadas en los valores reportados en la Tabla 2.1. En la Figura 2.4 se muestra la superficie de energía potencial para el estado electrónico fundamental (parte superior). Nótese en la misma como el límite de disociación se estableció en la coordenada O- $\text{Cl}_2$ .

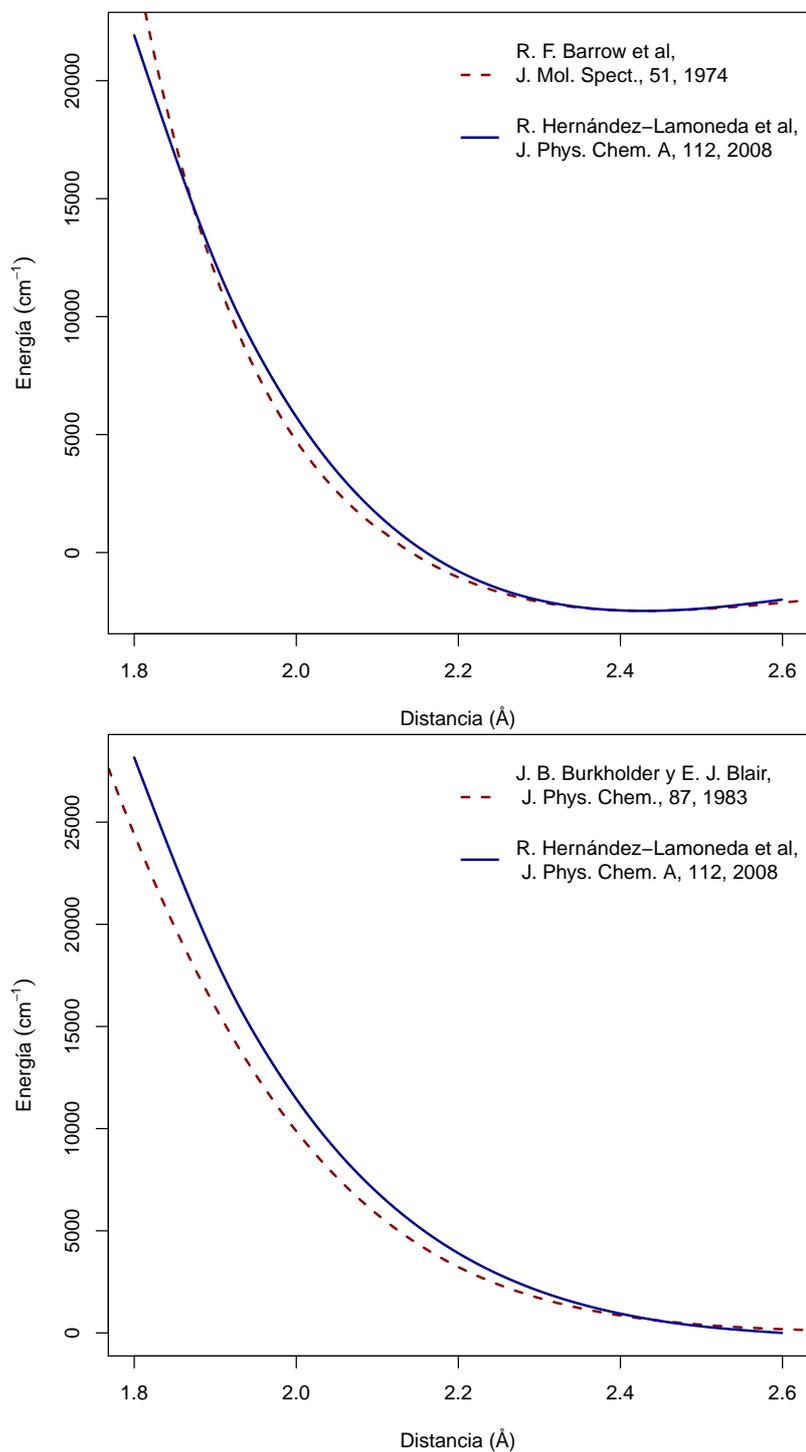


Figura 2.3: Comparación de las curvas de energía potencial empíricas para el Cl<sub>2</sub> y las calculadas por Hernández-Lamoneda et al. [14] con la molécula de agua a 16.0 Å. Arriba, estado electrónico *B* y abajo el *C*.

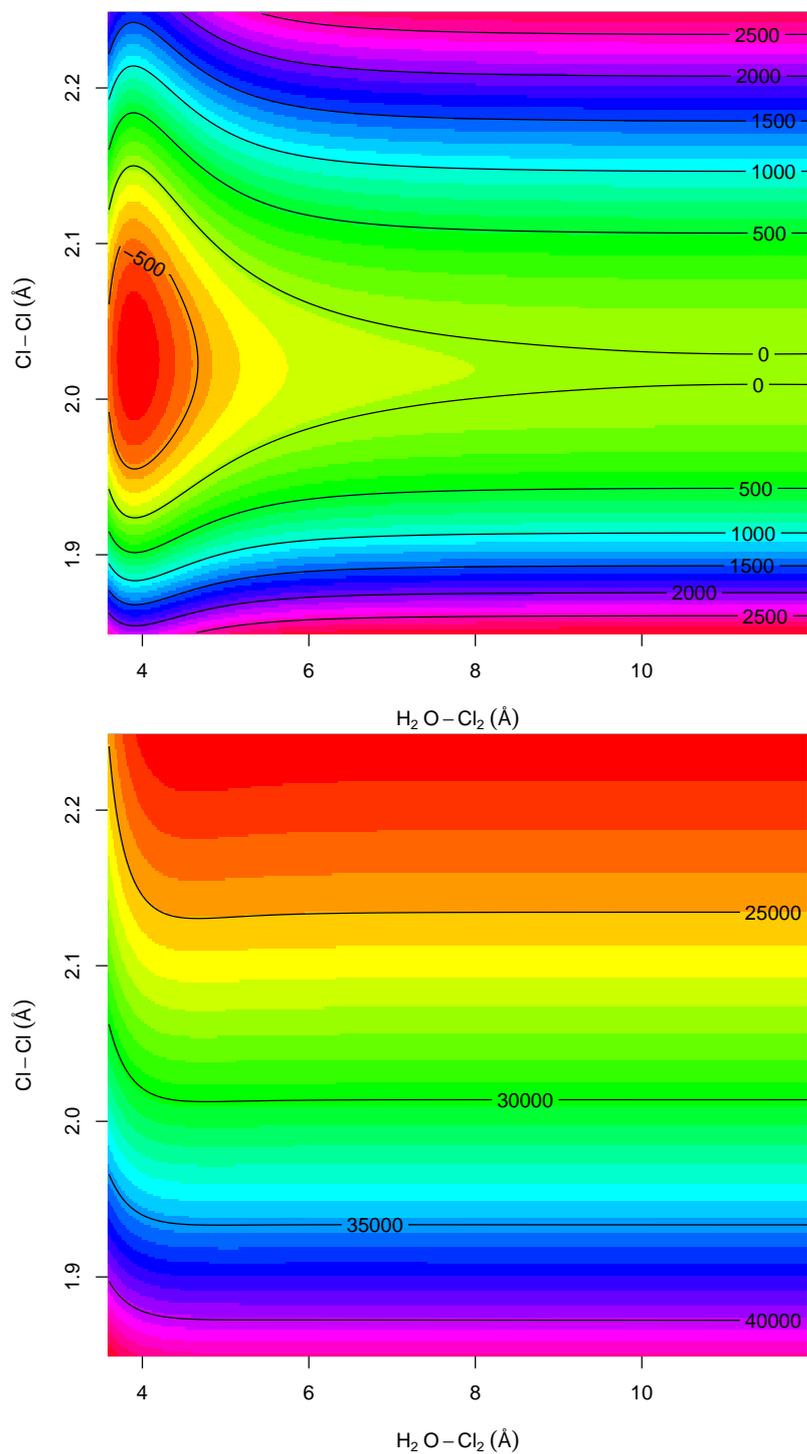


Figura 2.4: Superficie de energía potencial para el estado electrónico fundamental (parte superior) y *C* (parte inferior). El límite de disociación para el estado electrónico *X* se tomó en la coordenada O-Cl<sub>2</sub>. Los valores de energías están expresados en cm<sup>-1</sup>.

### 2.2.2. Sistema $\text{H}_2\text{O} - \text{Br}_2$ .

En la Figura 2.5 se muestran las curvas de energía potencial para los estados  $X$ ,  $B$  y  $C$  del  $\text{Br}_2$  donde se incluye la interacción espín-órbita. Las curvas continuas son potenciales empíricos ajustados con el fin de reproducir el experimento [32, 34–37], mientras que las de puntos son las calculadas. Como se muestra, las obtenidas a través de un método *ab initio* son ligeramente más repulsivas para los tres estados electrónicos que las obtenidas empíricamente en la región interna de la zona de Franck-Condon. En el caso del potencial empírico  $X$ , este es más atractivo para grandes distancias con respecto al potencial teórico (ver Figura 2.5). La diferencia en la zona repulsiva en ambos potenciales (fundamental y excitados) repercutirá en los espectros que se calcularán, aunque esto se discutirá con más detalle en lo adelante.

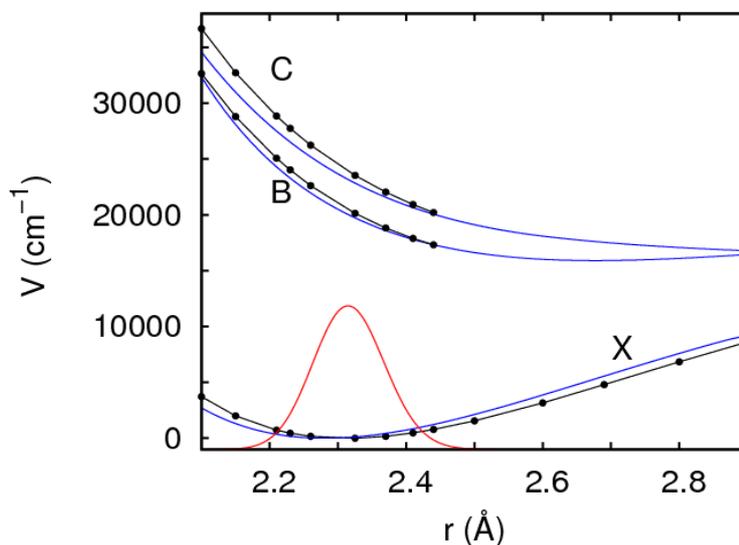


Figura 2.5: Potenciales para el  $\text{Br}_2$  donde se incluye la interacción de Espín-Órbita (líneas con puntos). Comparación con los potenciales empíricos de las referencias [32, 34–37] (curva continua azul). La función de onda  $v = 0$  (curva roja) muestra la región de Franck-Condon.

En la Tabla 2.2 se presentan los parámetros geométricos obtenidos por Hernández-Lamonedada et al. [14] para este complejo. Como se puede ver el acuerdo con los parámetros obtenidos experimentalmente son aceptables por lo que es de esperar un buen acuerdo entre los cálculos hechos con este potencial y los observables obtenidos del experimento [31].

La diferencia de los parámetros geométricos obtenidos de forma teórica [14] en las Tablas 2.1 y 2.2 con los experimentales radica en que los primeros fueron obtenidos del mínimo del potencial, mientras que en el caso de los valores experimentales, son promediados sobre la función de onda vibracional fundamental. La obtención de estos parámetros por métodos *ab initio* se realizó con la molécula aislada, no se tomaron en cuenta otras

Cuadro 2.2: Características geométricas del complejo  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$  [14]. Las coordenadas están expresadas en Å, así como los ángulos en grados y referidos según la Figura 2.2. El método teórico empleado es Møller-Plesset de segundo orden (MP2) y las siglas 6-311+G(d,p), AVDZ y AVTZ se refieren a las bases empleadas [47, 48].

	Teoría			Experimento
	MP2/6-311+G(d,p)	MP2/AVDZ	MP2/AVTZ	[31]
$r_1$	-	0.967	0.963	-
$r_2$	2.826	2.791	2.797	2.8506
$r_3$	2.318	-	2.301	-
$\theta$	179.7	179.2	179.5	-
$\angle\text{H-O-H}$	103.9	105.0	104.5	-
$\alpha$	-	45.8	49.0	46.8

moléculas de agua que pudieran perturbar el resultado. El caso experimental considera solamente valores promedios.

En este complejo (al igual que en el caso del  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$ ) las SEP se calcularon tomando en cuenta los grados de libertad halógeno-halógeno y halógeno-agua ( $r_3$  y  $r_2$  de la Figura 2.1). Los demás grados de libertad se fijaron a las distancias y ángulos reportados en la Tabla 2.2. En la Figura 2.6 se muestran las superficies de energía potencial.

Es importante aclarar que en ambos complejos ( $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$  y  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$ ) el cero del potencial se estableció en el límite de disociación de la coordenada oxígeno-halógeno.

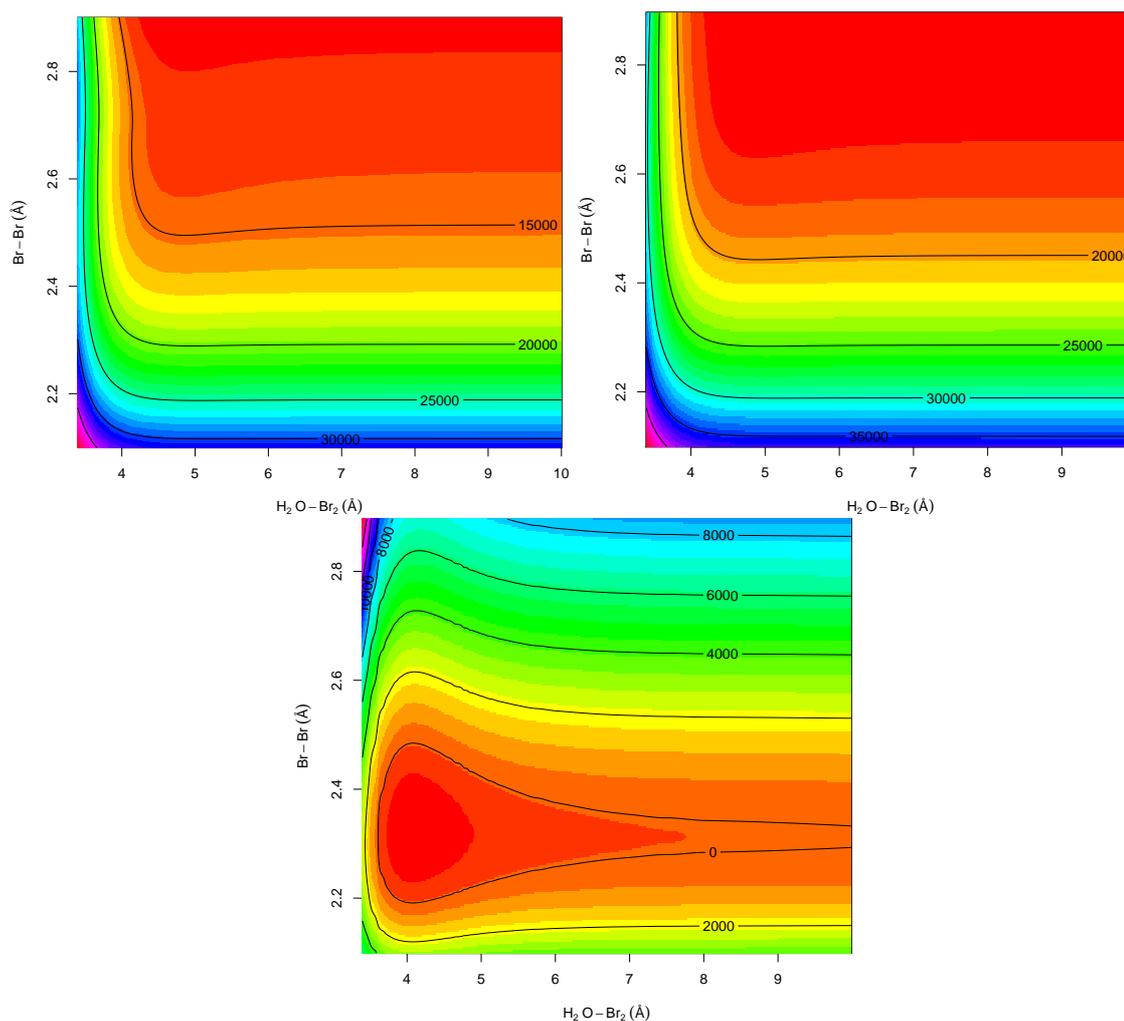


Figura 2.6: Superficie de energía potencial para el estado electrónico  $B$  (parte superior izquierda),  $C$  (parte superior derecha) y fundamental (parte inferior). El límite de disociación para el estado electrónico  $X$  se tomó en la coordenada  $O-Br_2$ . Los valores de energías están expresados en  $\text{cm}^{-1}$ .

### Efecto del Espín-Órbita en la superficie de energía potencial.

En el Bromo, como es un elemento más pesado que el Cloro, el acoplamiento espín-órbita empieza a jugar un papel importante en la dinámica. En el caso del primero este acoplamiento tiene una energía de  $3685.23 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que en el Cloro la energía asociada al desdoblamiento espín-órbita es de  $882.35 \text{ cm}^{-1}$  [49].

La corrección de espín-órbita ( $\Delta E^{SOC}$ ) para el estado  $B$  y  $C$  de  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$  se muestra en la Figura 2.7. Se puede apreciar que esta depende de las coordenadas intra- ( $r$ ) e inter-molecular ( $R$ ). La zona más importante para el cálculo del espectro es la región de Franck-Condon ( $2.10 \text{ \AA} \leq r \leq 2.44 \text{ \AA}$ ;  $3.80 \text{ \AA} \leq R \leq 4.40 \text{ \AA}$ ). En la sección 3.1 se muestra esto con detalles. El estado  $B$  está desplazado a mayores energías, aproximadamente un tercio del desdoblamiento debido a la interacción espín-órbita del Bromo atómico.

El desplazamiento relativo para el estado electrónico  $B$  para el  $\text{Br}_2$  varía de  $1329 \text{ cm}^{-1}$  a  $1293 \text{ cm}^{-1}$  para  $r = 2.10 \text{ \AA} - 2.44 \text{ \AA}$ . En la coordenada inter-molecular ( $R$ ) para  $R \geq 3.5$

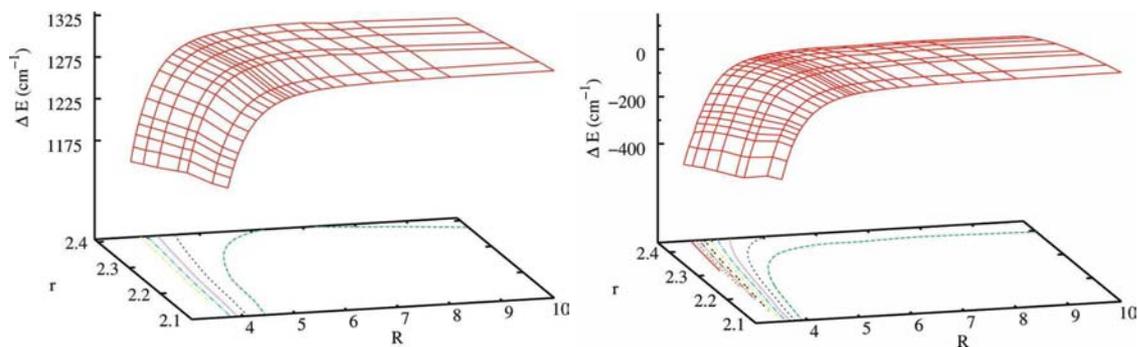


Figura 2.7: Corrección de Espín-Órbita para el estado  $B$  (izquierda) y  $C$  (derecha):  $\Delta E^{SOC}(r, R) = V^{SOC}(r, R) - V(r, R)$ , donde  $V^{SOC}(r, R)$  representa el potencial con la corrección incluida y  $V(r, R)$  el potencial sin esta corrección.

Å, la contribución al aporte energético de la interacción espín-órbita es modesta (menos de  $190 \text{ cm}^{-1}$ ). A medida que  $R$  se hace menor esta interacción empieza a perder importancia como se muestra en la Figura 2.7.

El estado electrónico  $C$  está también desplazado por la corrección espín-órbita a energías más altas en la región de Franck-Condon, pero en menor medida que el estado  $B$ . En el caso de la molécula de  $\text{Br}_2$  aislada, la contribución espín-órbita varía de  $152 \text{ cm}^{-1}$  a  $-35 \text{ cm}^{-1}$  en el intervalo  $r = 2.10 \text{ Å} - 2.44 \text{ Å}$ , lo cual es más que en el caso del estado electrónico  $B$ . Por otra parte, en la Figura 2.7 se muestra que esta corrección depende más de la coordenada  $R$  en el caso del estado electrónico  $C$  que en el caso del  $B$ .

# Capítulo 3

## Espectroscopía de absorción.

La magnitud que refiere la capacidad de cierta molécula de absorber radiación electromagnética con una determinada frecuencia angular  $\omega$  es la *sección eficaz de absorción* ( $\sigma$ ). Por la forma de esta y las posibles estructuras que pudiera presentar, se podrían establecer conclusiones generales sobre la dinámica de esta molécula [26].

Se han desarrollado dos tipos principales de metodologías para el cálculo de  $\sigma$ : la dependiente del tiempo y las resueltas en energía o independiente del tiempo. En lo que sigue, se presentan estos dos tipos de metodologías. Se elige la metodología dependiente del tiempo porque la excitación llega a una disociación muy rápida, así que el esfuerzo numérico es menor.

### 3.1. Metodología.

La sección eficaz de absorción se obtiene a través de la expresión [26]:

$$\sigma_{\text{tot}}(\omega) = \sum_f \sigma(\omega, f) \quad (3.1)$$

en la cual la *sección eficaz de absorción para un estado  $f$*  ( $\sigma(\omega, f)$ ) es [26]:

$$\begin{aligned} \sigma(\omega, f) &= \frac{\rho\pi}{\hbar\varepsilon_0 c} \omega_{fi} \delta(\omega_{fi} - \omega) |\langle \Psi(\mathbf{Q}; v_f, f) | \mu_{fi}^{(e)}(\mathbf{Q}) | \Psi_i(\mathbf{Q}; v_i) \rangle|^2 \\ &= C E_{\text{fotón}} FC(v_f, v_i) \end{aligned} \quad (3.2)$$

donde  $\rho = (2\pi\hbar)^{-1}$  es un factor de normalización [26]

$$FC(v_f, v_i) = |\langle \Psi(\mathbf{Q}; v_f, f) | \Psi_i(\mathbf{Q}; v_i) \rangle|^2 \quad (3.3)$$

En la expresión anterior,  $|\Psi_i(\mathbf{Q}; v_i)\rangle$  es la función de onda nuclear en el estado electrónico de partida,  $|\Psi(\mathbf{Q}; v_f, f)\rangle$  es la función de onda en el estado electrónico superior a una energía  $E_f = E_i + E_{\text{fotón}}$  y  $\mu_{fi}^{(e)}$  es la componente de la función de transición dipolar en la dirección del campo eléctrico. Esta se puede aproximar por su término de orden cero en  $\mathbf{Q}$ , y la constante sale de la integral sobre  $\mathbf{Q}$  en (3.2). Las secciones eficaces propuestas en las (3.2) y (3.3) constituyen un ejemplo de la *Regla de Oro de Fermi* [26, 47].

Para el cálculo del espectro a través de esta formulación es necesario conocer los factores de *Franck-Condon* (ver ecuación (3.3)).  $|\Psi_f(\mathbf{Q}; E_f, n)\rangle$  y  $|\Psi_i(\mathbf{Q}; E_i)\rangle$  son las soluciones de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$[\hat{H}(\mathbf{Q}) - E]|\Psi(\mathbf{Q})\rangle = 0 \quad (3.4)$$

En (3.4),  $\hat{H}(\mathbf{Q})$  es el hamiltoniano nuclear del estado electrónico correspondiente.

### 3.1.1. Propagación de paquete de ondas.

Para un proceso que involucra un fotón (tanto para la emisión como para la absorción) se utiliza la teoría de perturbaciones de primer orden, donde el Hamiltoniano de la perturbación es la interacción de la luz con el sistema molecular. Se toma un campo eléctrico de forma continua en el que la perturbación se escribe [30]:

$$H_I(t) = -\frac{1}{2}\mu \cdot \varepsilon_I e^{-i\omega t} \quad (3.5)$$

en el que la luz incidente tiene una frecuencia angular  $\omega$  y  $\mu$  es el momento de transición dipolar.

En este tipo de proceso están involucradas dos superficies de energía potencial y por ende, dos Hamiltonianos ( $H_i$  para el estado electrónico fundamental y  $H_f$  para el estado después de la excitación). A partir de la teoría de perturbaciones de primer orden [30].

$$|\psi^{(1)}(t)\rangle = -\frac{1}{2i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' e^{-\frac{i}{\hbar}H_f(t-t')} \left\{ \mu \cdot \varepsilon_I e^{-i\omega_I t'} \right\} e^{-\frac{i}{\hbar}H_i t'} |\psi_i(-\infty)\rangle \quad (3.6)$$

donde en (3.6)  $|\psi_i(-\infty)\rangle$  es una autofunción del Hamiltoniano del estado electrónico fundamental ( $H_i$ ), entonces:

$$|\psi^{(1)}(t)\rangle = -\frac{1}{2i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' e^{-\frac{i}{\hbar}H_f(t-t')} \left\{ \mu \cdot \varepsilon_I e^{-i\omega_I t'} \right\} e^{-\frac{i}{\hbar}E_i t'} |\psi_i(-\infty)\rangle \quad (3.7)$$

Ahora, definimos la sección eficaz de absorción ( $\sigma$ ) de un fotón de energía  $\hbar\omega$  como la razón entre el número de fotones absorbidos por unidad de tiempo entre el número de fotones incidentes por unidad de área y de tiempo.

El número de fotones absorbidos por unidad de tiempo es igual a la razón de cambio de la población del estado excitado. Esta última se puede escribir como  $\langle \psi^{(1)}(t) | \dot{\psi}^{(1)}(t) \rangle$ :

$$\langle \psi^{(1)}(t) | \dot{\psi}^{(1)}(t) \rangle = \frac{1}{4\hbar^2} \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^t dt'' \langle \psi_i | \mu \varepsilon_I e^{-\frac{i}{\hbar}H_f(t''-t')} \mu \varepsilon_I | \psi_i \rangle e^{i\tilde{\omega}(t''-t')} \quad (3.8)$$

donde se ha definido  $\tilde{\omega} = \frac{E_i}{\hbar} + \omega_I$ .

Cuando se deriva (3.8) respecto a  $t$ :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \psi^{(1)}(t) | \psi^{(1)}(t) \rangle &= \frac{\varepsilon_I^2}{4\pi^2} \left\{ \int_{-\infty}^t dt' \langle \psi_i | \mu e^{-\frac{i}{\hbar} H_f(t-t')} \mu | \psi_i \rangle e^{i\tilde{\omega}(t-t')} \right. \\ &\quad \left. + \int_{-\infty}^t dt'' \langle \psi_i | \mu e^{-\frac{i}{\hbar} H_f(t''-t)} \mu | \psi_i \rangle e^{i\tilde{\omega}(t''-t)} \right\} \end{aligned} \quad (3.9)$$

Se hizo el cambio de variables  $\tau = t - t'$  en la primera integral (donde los límites cambian de  $[-\infty, t]$  a  $[0, \infty]$ ) y  $\tau = t'' - t$  en la segunda (el cambio en los límites es  $[-\infty, t]$  a  $[-\infty, 0]$ ):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \psi^{(1)}(t) | \psi^{(1)}(t) \rangle &= \frac{\varepsilon_I^2}{4\pi^2} \left\{ \int_{-\infty}^0 d\tau \langle \psi_i | \mu e^{-\frac{i}{\hbar} H_f \tau} \mu | \psi_i \rangle e^{i\tilde{\omega}\tau} \right. \\ &\quad \left. + \int_0^{\infty} d\tau \langle \psi_i | \mu e^{-\frac{i}{\hbar} H_f \tau} \mu | \psi_i \rangle e^{i\tilde{\omega}\tau} \right\} \end{aligned} \quad (3.10)$$

Restituyendo  $t$  al nombre de la variable,

$$\frac{d}{dt} \langle \psi^{(1)}(t) | \psi^{(1)}(t) \rangle = \frac{\varepsilon_I^2}{4\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \psi_i | \mu e^{-\frac{i}{\hbar} H_f t} \mu | \psi_i \rangle e^{i\tilde{\omega}t} \quad (3.11)$$

De aquí, para llegar al espectro de absorción solo queda dividir la expresión (3.11) entre el número de fotones incidentes ( $N$ ) por unidad de área y de tiempo ( $V/c$ , donde  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío y  $V$  es el volumen):

$$\frac{Nc}{V} = \frac{\varepsilon_I^2 c}{8\pi \hbar \omega_I} \quad (3.12)$$

dividiendo la expresión (3.11) entre (3.12):

$$\begin{aligned} \sigma(\tilde{\omega}) &= \frac{8\pi \hbar \omega_I}{\varepsilon_I c} \frac{d}{dt} \langle \psi^{(1)}(t) | \psi^{(1)}(t) \rangle \\ &= \frac{2\pi \omega_I}{\hbar c} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \psi_i | \mu e^{-\frac{i}{\hbar} H_f t} \mu | \psi_i \rangle e^{i\tilde{\omega}t} \end{aligned} \quad (3.13)$$

Pero (3.13) se puede reescribir como:

$$\sigma(\tilde{\omega}) = \frac{2\pi \omega_I}{\hbar c} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \phi_i | \phi(t) \rangle e^{i\tilde{\omega}t} \quad (3.14)$$

donde se ha definido  $|\phi_i\rangle = \mu|\psi_i\rangle$  y  $|\phi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} H_f t} |\phi_i\rangle$  [30]. El término  $e^{-\frac{i}{\hbar} H_f t}$  se conoce como operador de evolución temporal y para su resolución se han desarrollado varias metodologías.

En la ecuación (3.14) se expresa el espectro como la transformada de Fourier de la función de auto-correlación ( $S(t) = \langle \phi_i | \phi(t) \rangle$ ). En este contexto la transformada de Fourier establece un nexo entre  $S(t)$  y el espectro de absorción gracias a lo cual se tiene una poderosa herramienta para la interpretación de este último en términos de la dinámica del paquete de ondas nuclear. Es importante resaltar que las expresiones (3.2) y (3.14) son equivalentes y la deducción de una a partir de la otra está reportada en la literatura [26, 30].

### Resolución del operador de evolución temporal.

Para la propagación temporal de la función de onda, existen dos estrategias básicas:

1. La primera se basa en mantener la estructura exponencial del propagador, aproximándolo de forma tal que se pueda expresar como el producto de un factor cinético y otro potencial:

$$\begin{aligned} e^{-i\hat{H}\Delta t/\hbar} &= e^{-i(\hat{p}^2/2m+V(\hat{q}))\Delta t/\hbar} \\ &\approx e^{-i(T\Delta t/\hbar)} e^{-i(V\Delta t/\hbar)} \end{aligned} \quad (3.15)$$

con  $T = \hat{p}^2/2m$ . Esta aproximación se conoce como método de partición del operador y presenta la ventaja de preservar de manera explícita la norma de la función de onda [19, 27, 28, 30, 38].

El error asociado en la ecuación (3.15) por cada paso de tiempo es del orden de  $\Delta t^2$ . Este se reduce cuando el producto de la función de onda por uno de los operadores se hace simétrico. Dicho esto, la expresión (3.15) quedaría de la forma [19, 27, 28, 30, 38]:

$$e^{-i\hat{H}\Delta t/\hbar} \approx e^{-i(V\Delta t/2\hbar)} e^{-i(T\Delta t/\hbar)} e^{-i(V\Delta t/2\hbar)} + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (3.16)$$

2. La segunda estrategia consiste en considerar el operador de evolución temporal como una función del Hamiltoniano y buscar una expansión polinomial apropiada:

$$e^{-i\hat{H}\Delta t/\hbar} \approx \sum_{n=0}^N c_n P_n(\hat{H}) \quad (3.17)$$

Debido a que se sabe como calcular  $\hat{H}|\psi\rangle$ , se puede calcular  $\hat{H}(\hat{H}|\psi\rangle)$  y así sucesivamente hasta  $\hat{H}^n|\psi\rangle$  a través de  $n$  iteraciones. Por tanto, se puede obtener  $P_n(\hat{H})|\psi\rangle$  para cualquier expansión en polinomio de  $\hat{H}$  [24, 25, 29, 30, 38, 39].

En este trabajo para la propagación temporal de la función de onda se utilizó el método de partición del operador.

### 3.1.2. Hamiltoniano: Complejo H<sub>2</sub>O–X<sub>2</sub>.

Para la determinación del espectro de absorción se utilizaron dos coordenadas que fueron la asociada a la interacción halógeno - halógeno ( $r$ ) y la inter-molecular  $R$  (entre el centro de masa de la molécula diatómica con el del agua). Los otros parámetros

geométricos fueron fijados en la posición de equilibrio con la disposición geométrica colineal  $O \cdots X-X$  (en la que  $X$  se refiere al átomo de  $Cl$  o  $Br$  según el caso) y los átomos de hidrógenos están dispuestos de manera simétrica respecto al eje  $O \cdots X-X$  como se muestra en la Figura 2.1 [14].

El Hamiltoniano del sistema es:

$$\hat{H}_\beta = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V_\beta(r, R) \quad (3.18)$$

donde  $\mu = m_X/2$  y  $m = m_X m_{H_2O} / (m_X + m_{H_2O})$  que son las masas reducidas asociadas a la molécula de dihalógeno y al complejo  $H_2O-X_2$  respectivamente.  $V_\beta(r, R)$  es la superficie bidimensional de energía potencial que describe la interacción entre los átomos del complejo y  $\beta$  denota el estado electrónico ( $X$ ,  $B$  o  $C$ ). Esta es obtenida a partir de la interpolación de los puntos *ab initio* reportados por Hernández-Lamonedá et al. [14]. La masa utilizada para el  $^{35}Cl$  fue de  $34.9688 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , para el  $^{79}Br$  de  $78.9183 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  y para el agua de  $18.0153 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  [49].

### 3.1.3. Cálculo de la función de onda inicial

Para los problemas en una dimensión se resolvió la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo a través de un método de diferencias finitas propuesto por Truhlar [16] y como integrador el método de Cooley [15].

Para el caso del problema en dos dimensiones, los estados enlazados  $|\psi_{X_n}(r, R)\rangle$  que se encuentran en el estado electrónico  $X$  son determinados mediante la diagonalización de la matriz del Hamiltoniano compuesto por el producto directo de un conjunto de bases DVR (representación de variables discretas, según sus siglas en inglés) [18, 26, 30]. Cada conjunto base DVR fue obtenida a través de la diagonalización del respectivo operador en una base de osciladores armónicos.

En aras de compararlo con los resultados experimentales, los valores de las distancias halógeno–halógeno y agua–halógeno son promedios ponderados vibracionalmente. Las frecuencias y anarmonicidades son obtenidas a través del ajuste de las energías calculadas a la fórmula [42]:

$$E_{v_r, v_R} = -D_e + \hbar\omega_r \left(v_r + \frac{1}{2}\right) + \hbar\omega_R \left(v_R + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega_r \chi_r \left(v_r + \frac{1}{2}\right)^2 - \hbar\omega_R \chi_R \left(v_R + \frac{1}{2}\right)^2 - \hbar(\omega\chi)_{rR} \left(v_r + \frac{1}{2}\right) \left(v_R + \frac{1}{2}\right) \quad (3.19)$$

### 3.1.4. Modelo del espectador.

Se ha constatado que la velocidad de disociación de la molécula de halógeno es mucho más grande que la de la coordenada inter-molecular. Entonces proponemos un modelo en el que la molécula de agua no se mueve durante la disociación del dímero de halógeno, pero contribuye a la modificación de la superficie de potencial por su interacción con ella. Este modelo lo denominamos el “modelo de la molécula de agua espectadora” (o simplemente modelo del espectador) [40].

Comprobamos su validez a través de la comparación entre los espectros calculados con ello y los obtenidos teniendo en cuenta la dinámica de la molécula de agua. En el primer caso es un cálculo de propagación de paquete de ondas en una dimensión, mientras que el segundo caso es en dos dimensiones. Este modelo sería muy útil a la hora de calcular espectros para moléculas de halógenos dentro de diferentes ambientes (arreglos de hielo, clatratos, etcétera).

### 3.1.5. Método del principio de reflexión.

En el análisis de la espectroscopía de absorción el método del principio de reflexión resulta ser una herramienta muy útil. Esta aproximación en la determinación del espectro brinda una buena comprensión del problema físico en el caso de un potencial excitado disociativo [26, 40].

En el caso de una dimensión la función de onda del continuo del estado electrónico excitado  $f$  a una energía  $E$ , es remplazada por una función delta de Dirac en el punto de retorno clásico ( $r_0$ ):

$$\chi_{E,r_0}^f(r) \simeq \frac{\delta(r - r_0)}{\sqrt{\left| \frac{\partial V_f}{\partial r}(r_0) \right|}} \quad (3.20)$$

con  $E = V_f(r_0)$

La formulación del principio de reflexión para el cálculo de la sección eficaz de absorción utilizada fue:

$$\sigma_{f \leftarrow i}(E_{fot}) \propto \left| \langle \chi_{E,r_0}^f | \mu_{fi} | \chi_0^i \rangle \right|^2 \quad (3.21)$$

$E_{fot} = E - E_0$  es la energía del fotón igual a la energía de la función de onda en el continuo ( $E$ ) menos la energía del nivel enlazado en el estado fundamental  $X$  ( $E_0$ ). Luego, esta puede ser expresada como:

$$\sigma_{f \leftarrow i} \propto \int_0^\infty d\epsilon \delta(E - \epsilon) \left| \langle \chi_{\epsilon,r_0}^f | \mu_{fi} | \chi_0^i \rangle \right|^2 \quad (3.22)$$

$$= \int_0^\infty dr_0 \delta(E - V_f(r_0)) \left| \mu_{fi}(r_0) | \chi_0^i(r_0) \rangle \right|^2 \quad (3.23)$$

en el que el factor de normalización  $\left| \frac{\partial V_f}{\partial r}(r_0) \right|^{1/2}$  de la función delta desaparece debido al cambio de variable en la integral. Bajo esta forma el espectro no es difícil de calcular.

El principio de reflexión en una dimensión se ilustra en la Figura 3.1 como sigue:

- El espectro de absorción refleja la distribución sobre las coordenadas de la molécula en el estado fundamental bajo la influencia del potencial del estado excitado.
- El ancho del espectro es proporcional al de la función de onda de partida  $|\chi_0^i(r_0)\rangle$  ( $\Delta R$ ) y a la pendiente del potencial del estado excitado.

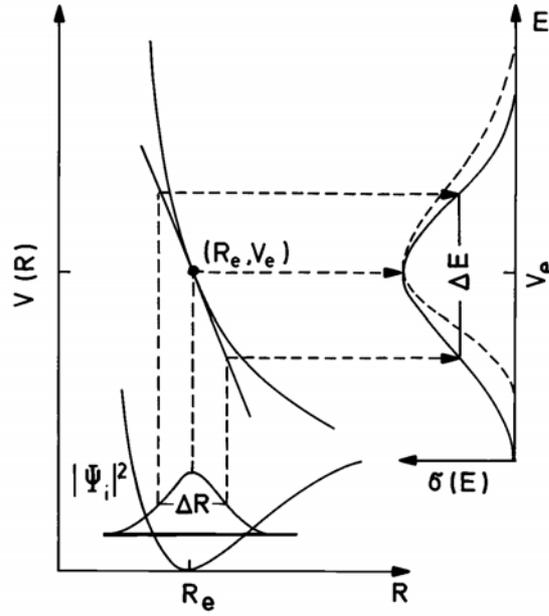


Figura 3.1: Esquema del principio de reflexión en una dimensión. La curva continua en el lado derecho muestra el espectro para un potencial lineal mientras que las líneas discontinuas presentan un caso más realista.  $V_e$  es la energía de transición vertical definida por  $V(R_e)$ .

De lo anterior se llega a que el espectro se hace más ancho y menos intenso en la misma medida que la pendiente del potencial del estado excitado es mayor. En la Figura 3.1 se muestra una representación esquemática.

La generalización a dos coordenadas se hizo de la siguiente manera. Las dos funciones de ondas del continuo se aproximaron como sigue:

$$|\Phi_{\varepsilon, r_0, R_0}^f(r, R)\rangle \simeq \left| \left( \frac{\partial V_f}{\partial r} \right)_{r_0, R_0} \left( \frac{\partial V_f}{\partial R} \right)_{r_0, R_0} \right|^{-1/2} \delta(r - r_0) \delta(R - R_0) \quad (3.24)$$

con  $\varepsilon = V_f(r_0, R_0)$

El espectro de absorción se puede expresar como:

$$\sigma_{f \leftarrow i}(E_{fot}) \propto \int_0^\infty dr_0 \int_0^\infty dR_0 \delta(E - V_f(r_0, R_0)) \times |\mu_{fi}(r_0, R_0) \langle \Phi_{x0}(r_0, R_0) \rangle|^2 \quad (3.25)$$

Como en el caso de una dimensión el ancho del espectro de absorción está determinado por la pendiente del potencial excitado sobre las coordenadas de disociación  $R$  y  $r$ .

### 3.1.6. Inclusión de la temperatura.

Para incluir el efecto de la temperatura sobre la sección eficaz de absorción, se sumó de forma ponderada por sus respectivos factores de Boltzmann la contribución de los diferentes espectros de absorción, calculados a partir de diferentes funciones de ondas del

estado electrónico fundamental. De manera formal, la sección eficaz de absorción para una transición del nivel vibro-rotacional  $(v, J)$  al nivel de continuo, con un momento angular  $J'$  del estado electrónico excitado ( $f$ ) causada por una radiación de frecuencia  $\nu$  se expresa como [41]:

$$\sigma(\nu) = \frac{8\pi^3\nu}{3hc} \sum_{v,J} F_{vJ} \sum_f g_f \rho(E_f) \sum_{J'} \frac{S_J^{J'}}{(2J+1)} \left| \langle \Psi_{E_f, J'}(R) | \mu_{fi}(R) | \Psi_{vJ}(R) \rangle \right|^2 \quad (3.26)$$

donde  $F_{vJ}$  es la población del estado rovibracional  $(v, J)$ ,  $g_f$  es el factor de degeneración asociado al estado electrónico  $f$ ,  $\rho_f$  es un factor de normalización,  $S_J^{J'}$  es el factor de Höln-London [41, 42] apropiado,  $\mu_{fi}$  es el momento de transición dipolar,  $|\Psi_{vJ}(R)\rangle$  y  $|\Psi_{E_f, J'}(R)\rangle$  son las funciones de ondas radiales inicial y final. La sumatoria sobre  $v$  y  $J$  incluye todos los niveles rovibracionales del estado electrónico inicial poblados y la adición sobre  $J'$  está restringida por la regla de selección apropiada para un tipo transición electrónica dada.

Si las especies involucradas están en equilibrio térmico, entonces  $F_{vJ}$  son los factores normalizados de Boltzmann para los diferentes niveles vibro-rotacionales del estado electrónico inicial:

$$F_{vJ} = F_{vJ}(T) = \frac{(2J+1)}{Q(T)} e^{-\frac{E(v,J)}{kT}} \quad (3.27)$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura y  $Q(T)$  la función de partición:

$$Q(T) = \sum_{v,J} (2J+1) e^{-\frac{E(v,J)}{kT}} \quad (3.28)$$

La aplicación de la expresión (3.26) implica tomar en cuenta aproximaciones ya que para especies ligeras (entiéndase de masas reducidas ligeras) los niveles rovibracionales están suficientemente separados para que a altas temperaturas se pueblen solamente los primeros de estos. Para una especie pesada esto cambia debido a que las sumatorias en (3.26) son sobre cientos de niveles rotacionales. Es por ello que para cálculos reales, es necesario truncar esta sumatoria. Por otra parte, como las poblaciones ( $F_{vJ}$ ) varían considerablemente con los niveles vibracionales entonces la suma de los coeficientes no puede ser simplificada.

Sobre la base de lo expresado anteriormente se introducen varias aproximaciones en aras de la resolución del problema [41]:

- Eliminación la sumatoria por  $J'$ .
- Simplificar la sumatoria por  $J$ .
- Truncar la cantidad de estados vibracionales involucrados.

La primera se basa en despreciar la dependencia entre  $J$  y  $J'$  en la integral de solapamiento de la expresión (3.26). Además, como los factores de Höln-London ( $S_J^{J'}$ ) tienen la propiedad de normalización:

$$g_f \sum_{J'} S_J^{J'} = (2J+1) \quad (3.29)$$

y cuando se impone que  $J' = J$  en todo el dominio de validez de la integral de solapamiento, se elimina de forma efectiva la sumatoria por  $J'$ . La justificación para este paso radica en que la regla de selección para las transiciones dipolares son  $\Delta J = 0, \pm 1$ ; entonces la aproximación  $\langle \Psi_{E_f J'} | \mu_{fi} | \Psi_{v J} \rangle \simeq \langle \Psi_{E_f J} | \mu_{fi} | \Psi_{v J} \rangle$  es lo suficientemente precisa. Desde el punto de vista espectral significa estudiar solamente la rama  $Q$  del espectro de absorción ( $\Delta J = 0$ ) [41].

Con lo anterior, la expresión (3.26) se reduce a:

$$\sigma(\nu) = \frac{8\pi^3\nu}{3hc} \sum_{v,J} F_{vJ} \sum_f \rho(E_f) \left| \langle \Psi_{E_f J} | \mu_{fi} | \Psi_{v J} \rangle \right|^2 \quad (3.30)$$

Para el tratamiento de  $J$  se simplificó la sumatoria reduciéndola a un momento rotacional promedio ( $\bar{J}$ ). De aquí:

$$F_{vJ}(T) = \frac{Q_R(v, T) e^{-\frac{E_v}{kT}}}{\sum_{v'} Q_R(v', T) e^{-\frac{E_{v'}}{kT}}} \quad (3.31)$$

en la que  $E_v = E(v, 0)$  y  $Q_R(v, T)$  es la función de partición rotacional asociada a un nivel vibracional  $v$ .

$$Q_R(v, T) = (2\bar{J} + 1) e^{-\frac{E_v - E(v, \bar{J})}{kT}} \quad (3.32)$$

pero se aproxima la energía del nivel ro-vibracional a  $E(v, J) = E_v + B_v [J(J + 1)]$  donde  $B_v$  es la constante rotacional de la molécula para el nivel vibracional  $v$ . Entonces la función de partición rotacional queda:

$$Q_R(v, T) = (2\bar{J} + 1) e^{-\frac{B_v [\bar{J}(\bar{J} + 1)]}{kT}} \quad (3.33)$$

Por razones de conveniencia se tomó la misma  $B_v$  para todos los niveles vibracionales debido a que no cambia significativamente.

A partir de las aproximaciones anteriores, la expresión (3.30) se sigue simplificando más al eliminar la sumatoria por las  $J$ . Si además, se toma que el estado electrónico de llegada no está degenerado, se puede eliminar la sumatoria por los posibles estados excitados de llegadas. Luego, la ecuación (3.30) queda:

$$\sigma(\nu) = C \sum_v F_v \left| \langle \Psi_{E_f \bar{J}} | \mu_{fi} | \Psi_{v \bar{J}} \rangle \right|^2 \quad (3.34)$$

en la cual se han incluido todas las constantes dentro de  $C$ .

Por último, se trunca la expresión (3.34) y solo se toman en cuenta los niveles vibracionales que contribuyen al espectro de absorción. Entonces esta queda:

$$\sigma(\nu) = C \sum_{v=0}^{v_f} F_v \left| \langle \Psi_{E_f \bar{J}} | \mu_{fi} | \Psi_{v \bar{J}} \rangle \right|^2 \quad (3.35)$$

en el que  $v_f$  es el nivel vibracional más alto poblado a una temperatura  $T$ .

## 3.2. Resultados.

### 3.2.1. Sistema H<sub>2</sub>O – Cl<sub>2</sub>.

#### Estados enlazados.

En el caso de este complejo, se obtuvieron los estados enlazados en el que se utilizó para ello la superficie de energía potencial formada por los puntos *ab initio* reportados por Hernández-Lamonedá et al. [14]. En las Tablas 3.1 y 3.2 se muestran los resultados obtenidos para el complejo H<sub>2</sub>O ··· Cl<sub>2</sub>, así como los resultados del ajuste de estas energías a la expresión (3.19).

Cuadro 3.1: Energías para los estados ligados para el sistema H<sub>2</sub>O ··· Cl<sub>2</sub> (las unidades están expresadas en cm<sup>-1</sup>).

$\mathbf{v}_R \backslash \mathbf{v}_r$	<b>0</b>	<b>1</b>
<b>0</b>	-605.24	-78.24
<b>1</b>	-509.46	
<b>2</b>	-420.11	
<b>3</b>	-337.01	
<b>4</b>	-260.17	
<b>5</b>	-189.46	
<b>6</b>	-124.79	
<b>7</b>	-66.12	

Cuadro 3.2: Resultados de los estados enlazados para el estado electrónico *X* del <sup>35</sup>Cl<sub>2</sub> y del complejo H<sub>2</sub>O ··· <sup>35</sup>Cl<sub>2</sub>. Comparación con los resultados experimentales<sup>h</sup>.

	Valores calculados		Valores experimentales	
	Cl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O ··· Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O ··· Cl <sub>2</sub>
$E_0$ (cm <sup>-1</sup> )	268.17	-605.245		
$r_0$ (Å)	2.0225	2.0296	1.9915 <sup>a</sup>	(1.9915) <sup>b</sup>
$R_0$ (Å)		3.9251		4.2907 <sup>c</sup>
$\hbar\omega_r$ (cm <sup>-1</sup> )	541.560	531.339	559.72 <sup>d</sup>	543.3 <sup>e</sup> , 538 <sup>f</sup>
$\hbar\omega_r\chi_r$ (cm <sup>-1</sup> )	2.402	2.306	2.717	
$\hbar\omega_R$ (cm <sup>-1</sup> )		101.952		97.4(6) <sup>g</sup>
$\hbar\omega_R\chi_R$ (cm <sup>-1</sup> )		3.218		
$\hbar(\chi\omega)_{rR}$ (cm <sup>-1</sup> )		-0.538		

<sup>a</sup> referencia [50], <sup>b</sup> se fija el monómero con la finalidad de deducir  $R_0$  [31], <sup>c</sup> obtenido a partir de  $\langle R_0 \rangle = 2.8479$  Å en [31], <sup>d</sup> referencia [31], <sup>e</sup> H<sub>2</sub>O ··· Cl<sub>2</sub> en matrices de Ar [46], <sup>f</sup> Cl<sub>2</sub> en solución acuosa [45], <sup>g</sup> a partir de tomar  $k_\sigma = 8.0(1)$  Nm<sup>-1</sup> en la referencia [31], <sup>h</sup>  $E_0$  es el mínimo de la curva de energía potencial *ab initio* para el Cl<sub>2</sub> en ausencia de agua la cual es -1.573 cm<sup>-1</sup> en ( $r = 2.0194$  Å,  $R = 15.0$  Å). Para la determinación de  $r_0$  y  $R_0$ , las frecuencias vibracionales y la anarmonicidad, ver texto del presente trabajo y la ecuación (3.19).

El ajuste anterior (ver resultados en la Tabla 3.2) toma en cuenta de manera explícita las frecuencias vibracionales y la anarmonicidad, las que son más bajas que las reportadas por Hernández-Lamonedada et al. [14]. El valor calculado para la distancia de enlace de la molécula libre de  $\text{Cl}_2$  es mayor al reportado experimentalmente [50] en 1.5 %. Por otra parte, el valor para la distancia intermolecular  $R$  (distancia al centro de masa) es de 3.9251 Å el que es ligeramente menor al valor hallado experimentalmente (4.2907Å) [31].

En cuanto a la frecuencia de vibración obtenida para el Cl-Cl decae de  $541.6 \text{ cm}^{-1}$  de la molécula libre a  $531.3 \text{ cm}^{-1}$  en el dímero de  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$ . A pesar de la diferencia, existe un buen acuerdo con los resultados experimentales del  $\text{Cl}_2$  en fase gaseosa con  $559.7 \text{ cm}^{-1}$ , en solución acuosa ( $538 \text{ cm}^{-1}$ ) y el complejo  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$  confinado en una matriz de Ar con una frecuencia de  $543.3 \text{ cm}^{-1}$ . Nótese además que la anarmonicidad calculada cae ligeramente al ir de fase gaseosa al complejo  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$  y que la frecuencia intermolecular calculada ( $\hbar\omega_R = 102 \text{ cm}^{-1}$ ) está en concordancia con el valor obtenido de estudiar la distorsión centrífuga del haz molecular ( $97 \text{ cm}^{-1}$ ) [31]

### Cálculo del espectro del absorción.

Para este dímero se descartó el estudio del espectro de absorción asociado a la transición  $B \leftarrow X$  debido a que es mucho menos intenso que la banda  $C \leftarrow X$ . En la Figura 3.2 se muestra lo antes expresado utilizando la propagación de paquetes de ondas en dos dimensiones en la superficie de energía potencial *ab initio* calculada por Hernández-Lamonedada et al. [14]. De esta se observa que la intensidad de la transición  $B \leftarrow X$  es  $2 \times 10^4$  veces menos intensa que  $C \leftarrow X$ .

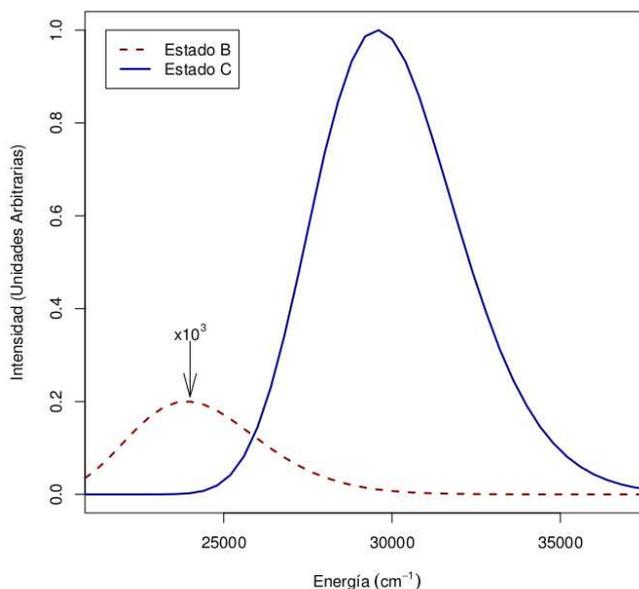


Figura 3.2: Comparación de intensidades entre los espectros asociados a las transiciones  $B \leftarrow X$  y  $C \leftarrow X$

El espectro calculado para la molécula diatómica  $\text{Cl}_2$  y para el complejo  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$

se presenta en la Figura 3.3. Para ello se utilizó el método de propagación de paquetes de ondas en 1 y 2 dimensiones. En la descripción de la interacción se utilizaron potenciales *ab initio* reportados por Hernández-Lamonedada et al. [14] para los cálculos en una y dos dimensiones y empíricos reportados por Barrow et al. [32], Burkholder and Blair [33] para los de una dimensión.

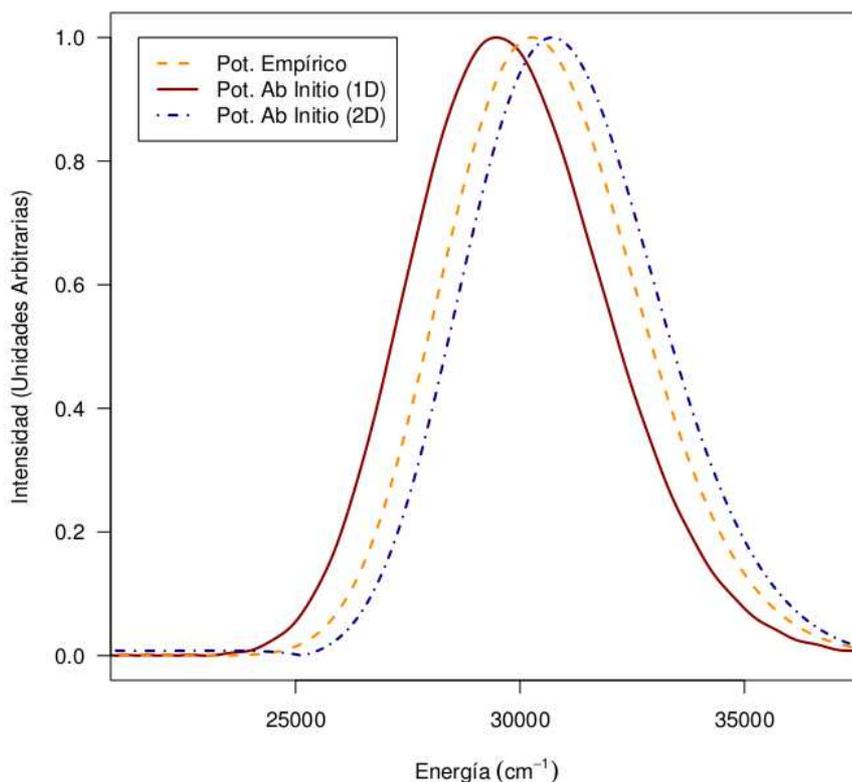


Figura 3.3: Espectro de absorción calculado:  $\text{Cl}_2$  y el  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$  con el potencial *ab initio* reportado por Hernández-Lamonedada et al. [14] (curvas roja y azul respectivamente). Así como la comparación con el espectro para  $T=0\text{K}$  en el que se utilizó un potencial empírico *RKR* (curva amarilla)

Debido a que el estado electrónico  $C$  del  $\text{Cl}_2$  es repulsivo, el espectro de absorción asociado a la transición  $C \leftarrow X$  es ancho y carente de estructura. Es por ello que este complejo es idóneo para la aplicación de los métodos antes expuestos (método del espectador, principio de reflexión y propagación de paquete de ondas). En los espectros experimentales se identificó la cola hacia el rojo (hacia las energías más bajas) que está asociada a la transición  $B \leftarrow X$ .

El corrimiento energético del máximo de absorción del complejo  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$ , así como su posición relativa al máximo de la molécula diatómica  $\text{Cl}_2$  se presenta en la Tabla 3.3.

El máximo del espectro para el  $\text{Cl}_2$  con el potencial *ab initio* es a los  $29467 \text{ cm}^{-1}$  que difiere de  $833 \text{ cm}^{-1}$  del valor experimental (ver Tabla 3.3). En este sentido, la superficie de energía potencial obtenida para el estado electrónico  $C$  es satisfactoria.

Cuadro 3.3: Máximos de absorción calculados, corrimientos y anchuras para el complejo  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$ . Espectros de absorción para la transición entre el estado  $C \leftarrow X$ , así como la comparación con diferentes resultados experimentales.

Ambiente	Máximo de absorción ( $\text{cm}^{-1}$ )	Corrimiento ( $\text{cm}^{-1}$ )	Anchura ( $\text{cm}^{-1}$ )
Empírico (fase gaseosa)	30302	0	5076
Ab Inicio (fase gaseosa, WP, 1D)	29467	0	5090
Ab Inicio (vertical, 1D)	29725	0	
Ab Inicio (fase gaseosa, principio de reflexión, 1D)	29102	0	5110
Ab Inicio (WP, 2D)	30719	1252	5020
Ab Inicio (vertical, 2D)	30904	1179	
Ab Inicio (principio de reflexión, 2D)	30010	908	5080
Ab Inicio (modelo del espectador)	30471	1087	5080
Clatrato (caja tipo $5^{12}6^2$ ) [3]	30300	$\simeq 0$	$\simeq 5076$
Solución acuosa [3]	30850	550	

El corrimiento al azul (desplazamiento hacia energías más altas) del espectro para el complejo calculado con la superficie *ab initio* a través de la propagación de paquete de ondas en relación con el espectro de la molécula  $\text{Cl}_2$  es de  $1252 \text{ cm}^{-1}$ . El 70 % de esta energía está asociada a la formación del enlace entre la molécula de agua y el dímero de halógeno:  $E_0(\text{Cl}_2) - E_0(\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2) = 875 \text{ cm}^{-1}$ . La mayor parte de la energía que resta está asociada a la interacción repulsiva entre el  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$  en el estado  $C$ . A pesar de poder hacer las simulaciones más precisas que permiten las capacidades de cómputo actual (propagación de paquetes de ondas) en el complejo  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$ , en el futuro intentaremos estudiar estos agregados en fase condensada y obtener sus espectros de absorción. Es por ello que examinamos metodologías menos precisas para obtener las bandas de absorción. En la Figura 3.4 se muestran los espectros de absorción obtenidos a partir del principio de reflexión y del modelo del espectador. Con ambas metodologías se obtiene un espectro menos corrido al azul (hacia las altas energías) que con la propagación de paquetes de ondas.

El principio de reflexión subestima dicho corrimiento provocado por la formación del dímero en  $340 \text{ cm}^{-1}$  y el modelo del espectador en  $160 \text{ cm}^{-1}$ . Cada uno sobrestima un poco el ancho de estos en comparación con la propagación de paquetes de ondas. A pesar de lo antes dicho es importante destacar que ambas aproximaciones funcionan bien.

El hecho de que el corrimiento sea subestimado por el modelo del principio de reflexión está dado porque la función de onda del continuo no está totalmente localizada en el punto de retorno clásico. Por otra parte, el que exista una buena concordancia entre los anchos calculados por esta metodología y la propagación de paquetes de ondas, valida la interpretación física del corrimiento y el ligero estrechamiento del espectro para el

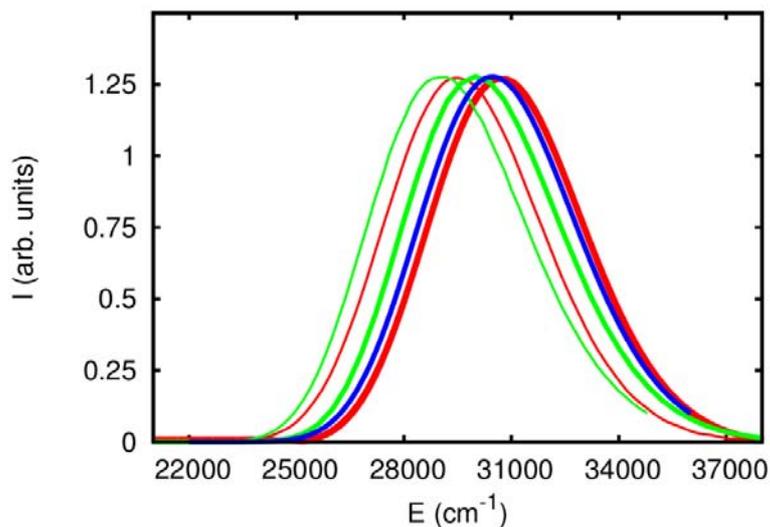


Figura 3.4: Comparación entre los espectros de absorción  $C \leftarrow X$  para el  $\text{Cl}_2$  (líneas delgadas) y el  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$  (líneas gruesas) a través del principio de reflexión (curvas verdes), modelo del espectador (curva azul) y la propagación de paquetes de ondas (curvas rojas). Todos los espectros calculados fueron a partir del estado electrónico  $C$  *ab initio*.

dímero.

De la Tabla 3.3 llama la atención que el corrimiento obtenido para el dímero es significativamente mayor que el observado en la disolución acuosa así como en el Clatrato. En la disolución acuosa este corrimiento es de  $550 \text{ cm}^{-1}$  que es menos de la mitad del corrimiento al azul calculado para el  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$ . Sin embargo, una interpretación de este resultado no ha sido obtenida aún, pareciese que la geometría óptima para las interacciones atractivas fuertes entre halógenos del sistema en fase condensada no contribuye al ensemble promedio. Aunque el enlace  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$  es relativamente fuerte, este es aproximadamente  $300 \text{ cm}^{-1}$  más débil que el enlace de hidrógeno  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$ . Así que es de esperar que en solución acuosa este tipo de enlace sea poco frecuente encontrar [51].

En el caso de los Clatratos, los pares electrónicos están ocupados en la formación de los enlaces de puentes de hidrógenos y es por ello que el corrimiento al azul no es observado. Presumiblemente hay alguna atracción débil en el estado básico entre el halógeno y el oxígeno ya que su presencia confiere la estabilidad que se necesita para la formación del clatrato-hidrato [52].

Hasta el momento hemos centrado la atención en el desplazamiento de posición del máximo del espectro de absorción pero su anchura también ofrece información útil concerniente al potencial efectivo.

En este sentido, es interesante que en el espectro en dos dimensiones calculado para el complejo  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$  con el potencial *ab initio* es más estrecho que el obtenido para la molécula de  $\text{Cl}_2$  libre con el mismo nivel de aproximación. Este resultado persiste en

el principio de reflexión y en el modelo del espectador. En el límite de dos coordenadas independientes, el principio de reflexión predice que la anchura del espectro es una convolución del ancho debido al espectro de  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$  (coordenada  $r$ ) con el asociado a la coordenada  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Cl}_2$  ( $R$ ). Como se muestra en la Figura 3.5, la promoción de la función de onda del estado básico a la región de Franck-Condon en la superficie de energía potencial del estado electrónico  $C$  crea un paquete de ondas que se mueve en la dirección  $r$  sin tener apenas movimiento en  $R$  debido a que la primera es más repulsiva que la segunda. Esto podría ayudar a la interpretación del ensanchamiento en la fase condensada.

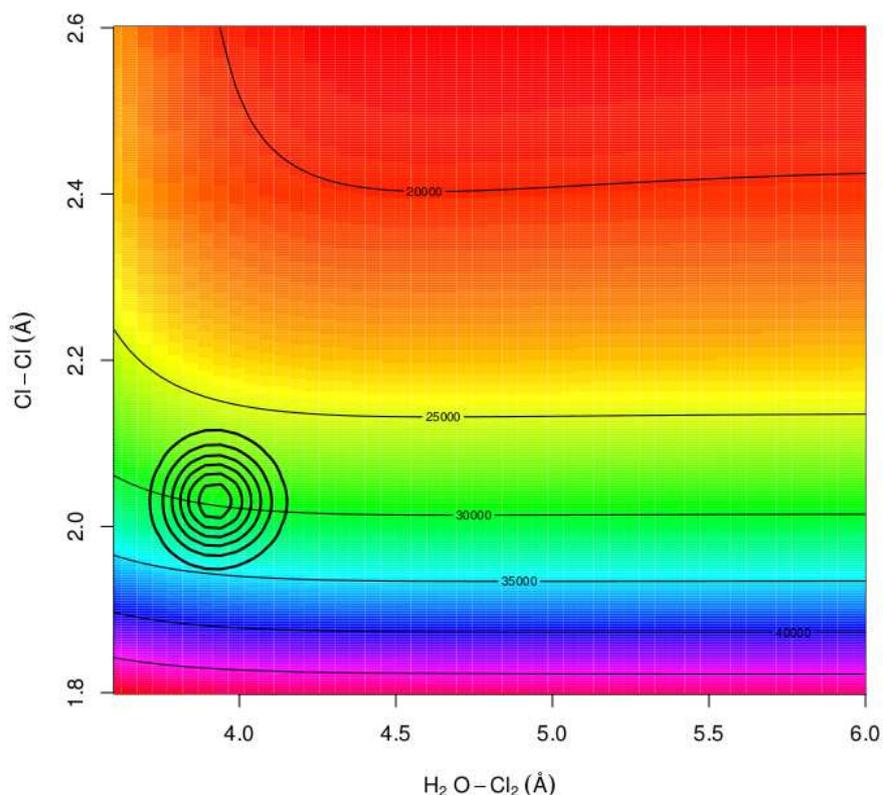


Figura 3.5: Función de onda inicial para el complejo  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Cl}_2$  puesta en el estado electrónico  $C$ . Nótese la diferencia entre las pendientes a lo largo de  $r$  ( $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ ) y  $R$  ( $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Cl}_2$ ) en la región de Franck-Condon.

La diferencia de cuán repulsivo es el potencial entre las direcciones  $r$  y  $R$  pudiese dar un espectro para el complejo  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Cl}_2$  más ancho que el obtenido para el halógeno libre. El hecho de que sea contrario a lo esperado (ver Tabla 3.3) se puede explicar a través de la Figura 3.6 en la que dos efectos tienden a estrechar el espectro. El primero es que la función de onda del estado básico del complejo está centrada en una  $r$  ligeramente mayor que en el caso de la molécula dihalógena libre. La segunda causa es que a pesar de que en ambos casos el estado  $C$  es repulsivo, en el caso del complejo la pendiente es menor, lo que hace que la función de autocorrelación tenga una caída más lenta y por ende que el espectro sea más estrecho.

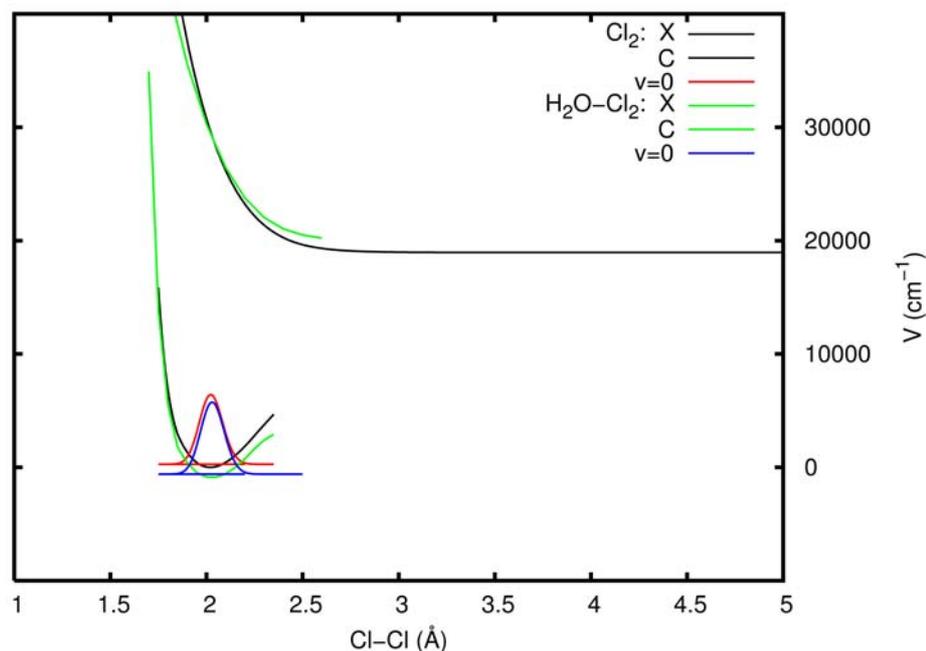


Figura 3.6: Las curvas negras y verdes están asociadas a la energía potencial del estado fundamental y  $C$  para el  $\text{Cl}_2$  y el complejo  $\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}_2$  respectivamente. Al mismo tiempo se muestra la función de onda ( $X, v = 0$ ) para el  $\text{Cl}_2$  (curva roja) y el complejo  $\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}_2$  (curva azul). La diferencia más importante está en la energía de los estados enlazados en la región de Franck-Condon. Nótese además que la pendiente cambia ligeramente en el estado  $C$ .

### 3.2.2. Sistema $\text{H}_2\text{O} - \text{Br}_2$ .

#### Estados enlazados para el $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$ .

En la Figura 3.7 se mostraron los primeros estados enlazados para el complejo  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$ , su identificación se hizo fácil debido a que las excitaciones en  $r$  y en  $R$  están bien separadas. Esto último se observa además en los nodos de la función de onda que son paralelos a los ejes. En las Tablas 3.4 y 3.5 se muestran las propiedades de estos así como la comparación con las propiedades del  $\text{Br}_2$ .

Como es de esperar, la amplitud de las vibraciones a lo largo de la coordenada débil es aproximadamente 4 veces la amplitud de sobre la coordenada  $r$  en el estado fundamental. Como se ve en la Tabla 3.4 en la dirección  $R$  hay tres niveles excitados antes del primer estado excitado vibracionalmente del  $\text{Br}-\text{Br}$ . Esto es importante porque denota que las dos coordenadas apenas están acopladas en este rango de energías.

En la Tabla 3.5 se ajustan los valores de energías de la Tabla 3.4 a la expresión (3.19). El cero de energía ( $E_0$ ) es el fondo del pozo del potencial  $\text{Br}-\text{Br}$  en ausencia de  $\text{H}_2\text{O}$ . El valor de  $D_e$  de (3.19) obtenido en este ajuste,  $1184.3 \text{ cm}^{-1}$ , difiere en  $0.2 \text{ cm}^{-1}$  del calculado de la superficie de energía potencial.  $r_0$  y  $R_0$  se calcularon a partir del valor promedio de  $\langle 1/r^2 \rangle$  y  $\langle 1/R^2 \rangle$  sobre  $|0, 0\rangle$ .  $r_0$  aumenta ligeramente de  $2.315 \text{ \AA}$  a  $2.324 \text{ \AA}$ , mientras que  $\omega_{r,e}$  disminuye de  $317 \text{ cm}^{-1}$  a  $311 \text{ cm}^{-1}$  durante la formación del complejo. Estos cambios se deben a la formación del enlace entre el halógeno y el agua la cual

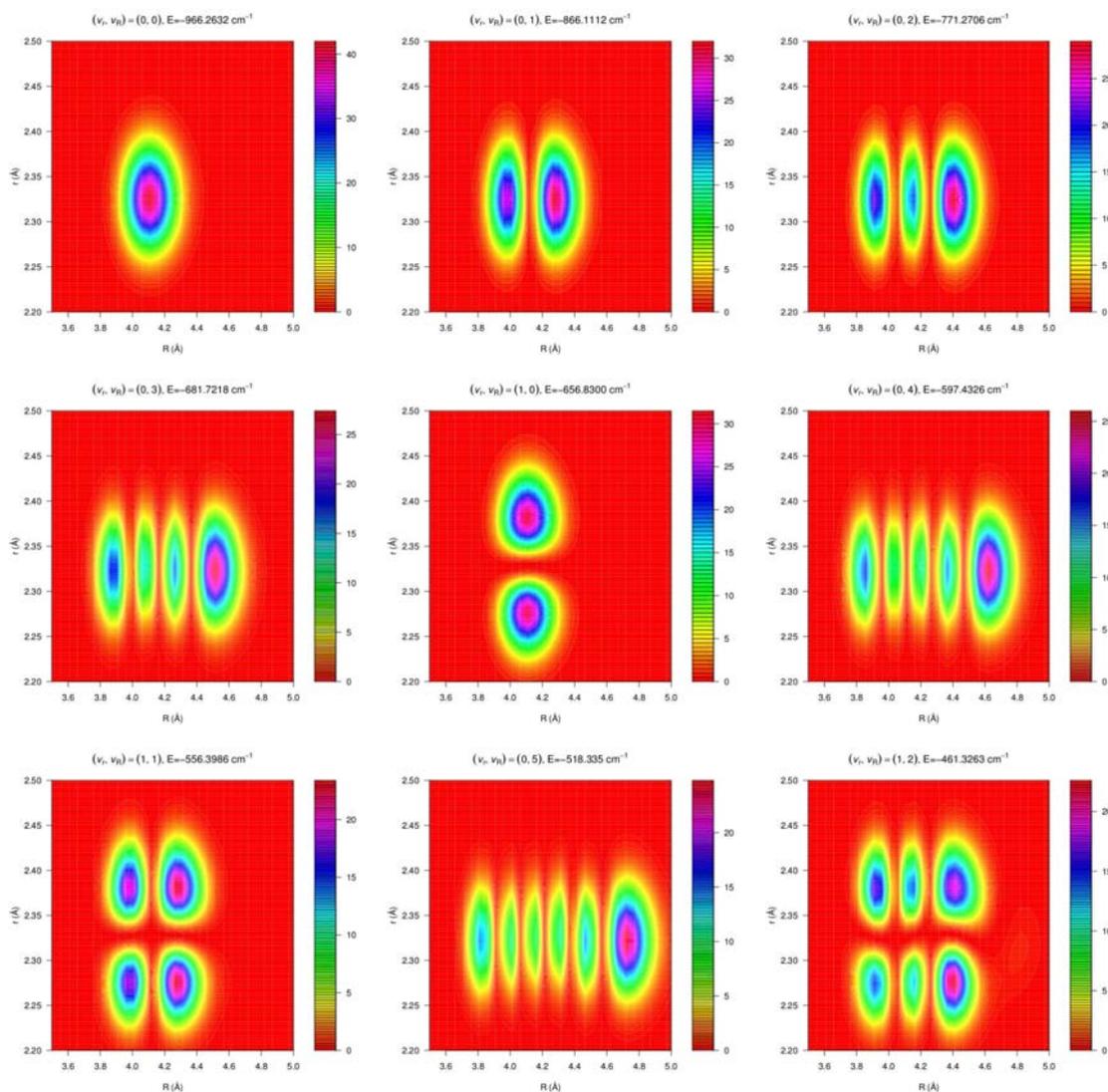


Figura 3.7: Densidad de probabilidad asociada a los estados enlazados para el complejo  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$ . De arriba hacia abajo y de izquierda a derecha se muestran los estados ordenados por energías (según se muestra en la Tabla 3.4). El primero corresponde a  $(v_r, v_R) = (0, 0)$  seguido de  $(0, 1)$  y  $(0, 2)$ , donde  $v_r$  corresponde al estado vibracional asociado al enlace Br-Br ( $r$ ) y  $v_R$  a la coordenada  $\text{H}_2\text{O}-\text{Br}_2$  ( $R$ ). En la segunda fila están  $(0, 3)$ ,  $(1, 0)$  y  $(0, 4)$ . La última fila comienza con el estado vibracional  $(1, 1)$  seguido de  $(0, 5)$  y termina con  $(1, 2)$ . El eje de las abscisas corresponde a  $R$  y las ordenadas a  $r$ .

Cuadro 3.4: Energía (expresada en  $\text{cm}^{-1}$ ) de los estados ligados para el sistema  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$ . El número entre paréntesis indica la incertidumbre sobre la última cifra.

$\mathbf{v}_R \backslash \mathbf{v}_r$	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>
<b>0</b>	-966.2632(4)	-656.8300(4)	-349.3825(4)
<b>1</b>	-866.11124(7)	-556.39869(6)	-248.67493(5)
<b>2</b>	-771.2706(6)	-461.3263(6)	-153.365(1)
<b>3</b>	-681.7218(8)	-371.15(4)	
<b>4</b>	-597.4326(2)	-286.88(4)	
<b>5</b>	-518.335(2)	-206.7(2)	
<b>6</b>	-444.36(2)		
<b>7</b>	-375.9(4)		
<b>8</b>	-312.(3)		
<b>9</b>	-253.(15)		
<b>10</b>	-196.(36)		

contribuye con su par de electrones desapareado a la densidad electrónica del orbital  $\sigma^*$ . Como el estado  $X$  calculado es más atractivo en la región de largo alcance y más repulsivo en la de corto alcance, el valor resultante de  $r_0$  es  $0.03 \text{ \AA}$  más grande que el reportado en la referencia [32]. Los efectos de largo alcance son más importantes para las frecuencias vibracionales, las cuales son  $8 \text{ cm}^{-1}$  menores que las del dímero de halógeno en fase gaseosa, sin embargo el cambio de  $\omega_r$  durante la formación del dímero está comprendido dentro del error experimental para el  $\text{Br}_2$  dentro de una matriz de Argón [46].

La frecuencia para las interacciones débiles  $\omega_R$  es de  $105 \text{ cm}^{-1}$  la cual se ajusta bien a la estimada experimentalmente a partir de la constante de distorsión centrífuga de monómeros rígidos.

 Cuadro 3.5: Resultado del estado electrónico fundamental *ab initio* para el  $\text{Br}_2$  y  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$ , así como su comparación con datos espectroscópico experimentales.

	<b><math>\text{Br}_2</math></b> <b>(calc.)</b>	<b><math>\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2</math></b> <b>(calc.)</b>	<b><math>\text{Br}_2</math></b> <b>(exp.)</b>	<b><math>\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2</math></b> <b>(exp.)</b>	<b><math>\text{Br}_2^a</math></b>
$E_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	158.4209	-966.263			
$r_0$ ( $\text{\AA}$ )	2.3149	2.324	2.283 <sup>b</sup>	(2.2836) <sup>c</sup>	
$R_0$ ( $\text{\AA}$ )		4.097		4.4163 <sup>d</sup>	
$\hbar\omega_r$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	317.374	311.279	325.314 <sup>e</sup>	309.1-314.3 <sup>f</sup>	318.65 <sup>g</sup>
$\hbar\omega_r\chi_r$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	1.024	0.993	1.0787		0.820
$\hbar\omega_R$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		105.323		101.4(10) <sup>h</sup>	
$\hbar\omega_R\chi_R$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		2.656			
$\hbar(\omega\chi)_{rR}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		-0.279			

<sup>a</sup> Dímero de bromo dentro de una matriz de Ar, <sup>b</sup> Referencia [32], <sup>c</sup> Fijando el valor del monómero para deducir  $R_0$  [13], <sup>d</sup> De  $R_{OBr} = 2.8506 \text{ \AA}$  [13], <sup>e</sup> [35], <sup>f</sup> Para el  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$  en matrices de Ar [46], <sup>g</sup> [53], <sup>h</sup> de  $k_\sigma = 9.8(2)$  en [13]

**Espectro de absorción para el sistema  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$ .**

Para el cálculo del espectro de absorción se estudió el efecto del acoplamiento espín-órbita en este. En la Figura 3.8 se muestran los espectros obtenidos teóricamente con el potencial *ab initio* en el que se consideró dicha interacción (curva roja) y en la que no se tomó a esta (curva negra).

Como bien se ve en la Figura 3.8 la posición del máximo del espectro de absorción para el estado *B* cambia mucho con esta corrección donde se obtiene mejor acuerdo con el obtenido a través de los potenciales empíricos [32, 34–37] ajustados del espectro experimental del  $\text{Br}_2$  a temperaturas de 296K a 713K. A pesar de todo lo dicho, el desplazamiento neto para el  $\text{Br}_2$  y  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$  es el mismo ( $\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ ).

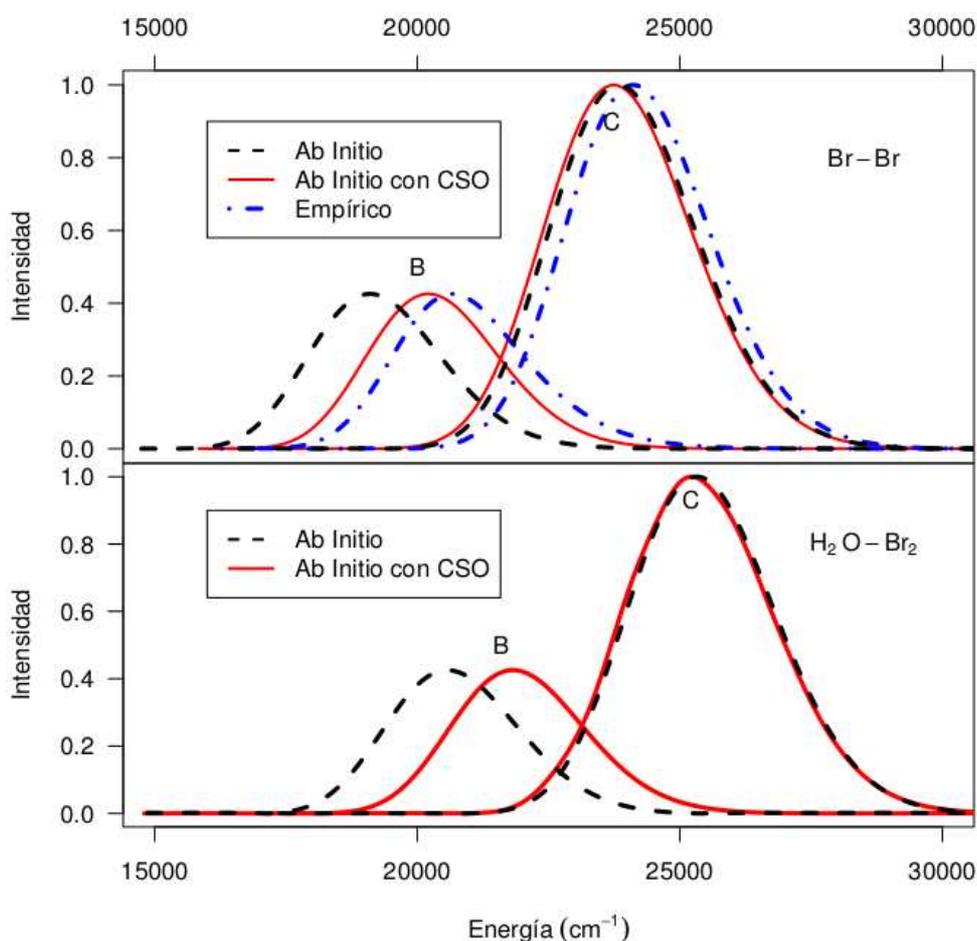


Figura 3.8: Espectro de absorción a  $T=0\text{K}$  para los complejos  $\text{Br}_2$  (parte superior) y  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$  (parte inferior) para las transiciones  $B(^3\Pi_{0_u^+}) \leftarrow X(^1\Sigma_g^+)$  y  $C(^1\Pi_{1_u}) \leftarrow X(^1\Sigma_g^+)$  obtenidos a través de la propagación de paquete de ondas donde se utiliza el potencial *ab initio* con y sin corrección espín-órbita (curva roja y negra respectivamente) y los potenciales empíricos reportados en las referencias [32, 34–37] (curva azul).

La banda asociada a la transición  $C \leftarrow X$  también es afectada por la interacción espín-

órbita. El desplazamiento del máximo de absorción del complejo respecto al de  $\text{Br}_2$  es de  $1481 \text{ cm}^{-1}$  considerando el acoplamiento espín-órbita y  $1641 \text{ cm}^{-1}$  sin este, o sea, una diferencia de  $160 \text{ cm}^{-1}$ .

En ambos casos los potenciales en la región de Franck-Condon son repulsivos por lo que el resultado es un espectro ancho y carente de estructura.

Los valores de corrimientos al azul del dímero de bromo con el agua calculados con diferentes niveles de aproximación son presentados en la Tabla 3.6, así como la comparación de estos con los resultados experimentales en condiciones diferentes. Los corrimientos calculados debido a la formación del complejo para las bandas  $B \leftarrow X$  y  $C \leftarrow X$  son de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  y  $1500 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente.

La mayor contribución de este corrimiento está asociada a la formación del complejo en el estado electrónico fundamental. La energía de punto cero calculada para el complejo es  $E_0 = -966.2632 \text{ cm}^{-1}$  y la calculada para el  $\text{Br}_2$  es de  $E_0 = 158.4209 \text{ cm}^{-1}$ . En el proceso de formación del complejo  $v = 0$  desciende  $1125 \text{ cm}^{-1}$  lo cual implica que la creación del enlace  $\text{H}_2\text{O}-\text{Br}_2$  representa cerca de  $3/4$  del corrimiento a  $T=0\text{K}$  (como lo fue en el caso del  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$ ). El resto del corrimiento viene de la repulsión en el estado excitado.

Como se muestra en la Tabla 3.6, el modelo del espectador brinda una buena estimación del corrimiento. Por otra parte, el desplazamiento obtenido a partir de una transición vertical sobrestima el obtenido en el presente trabajo (véase la referencia [14] para más detalles). En todos los casos las conclusiones son las mismas: la mayor parte del desplazamiento del espectro de absorción al azul está determinado por el enlace fuerte del estado fundamental,  $1182 \text{ cm}^{-1}$ , el resto ( $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ ) está vinculado con el estado electrónico excitado y la dinámica del complejo en este.

El ancho calculado para ambas bandas se presenta en la Tabla 3.7, así como su comparación con este halógeno en diferentes entornos. Nuevamente se muestra que los resultados obtenidos con el potencial reportado en la referencia [14] tiene muy buen acuerdo con los resultados para la molécula de  $\text{Br}_2$  obtenida a partir de potenciales empíricos.

Para  $T=0\text{K}$ , el espectro es lo suficientemente estrecho como para que se puedan distinguir ambas bandas (ver Figura 3.8) y determinarse sus posiciones de manera precisa. Contrario a lo que se mostró en el caso del  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$ , la formación del complejo apenas contribuye a la anchura de las bandas (ver Tabla 3.7). De manera general se espera que el ancho del espectro sea una convolución de la envolvente de los factores de Franck-Condon sobre las dos coordenadas activas. Este no es el caso debido a dos causas: primero, la pendiente del potencial en la coordenada  $R$  en la región de Franck-Condon es pequeña por lo que la reflexión de la función de onda en esta da un espectro estrecho. Segundo, la formación del complejo hace disminuir la pendiente de la pared repulsiva en la dirección  $r$ , por lo que el espectro también es más estrecho. De aquí que el ancho obtenido con el modelo del espectador sea más estrecho que el que se calculó para la molécula de  $\text{Br}_2$ .

Cuadro 3.6: Máximos de absorción (max. abs.) para los complejos  $\text{Br}_2$  y  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$  (expresados en  $\text{cm}^{-1}$ ), corrimientos (dif.) para las bandas  $B \leftarrow X$  y  $C \leftarrow X$  así como su comparación con los resultados experimentales,  $\text{Br}_2$  en fase gaseosa y en diferentes entornos.

Ambiente	C←X			B←X		
	Br <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O–B <sub>2</sub>		Br <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O–B <sub>2</sub>	
	max. abs.	max. abs.	dif.	max. abs.	max. abs.	dif.
Br <sub>2</sub> [gas, T=293K] <sup>a</sup>	24270			20830		
Prop. paq. ondas (T=0K) <sup>b</sup>	24113			20667		
Prop. paq. ondas (T=0K) <sup>c</sup>	23740	25221	1481	20214	21823	1611
Prop. paq. ondas (T=120K) <sup>c</sup>	23780	25217	1489	20247	21795	1548
Prop. paq. ondas (T=300K) <sup>c</sup>	23768	25140	1372	20267	21691	1424
Prop. paq. ondas (sin CSO) <sup>d</sup>	23684	25325	1641	18952	20574	1622
Modelo espectador (sin CSO) <sup>d</sup>		25340	1660		20530	1580
Transición vertical <i>ab initio</i> <sup>e</sup>			1916			1877
Clatrato de Bromo (T=250K) <sup>a,f</sup>		25150	880		21720	890
Clatrato [THF] (T=250K) <sup>a,g</sup>		24630	360		21190	360
Clatrato [Br/CS-II] (T=268K) <sup>h</sup>		24710	440		21270	440
Solución acuosa (T=293K) <sup>a</sup>		26000	1730		22590	1760
Hielo amorfo (T=120K) <sup>a</sup>		25980	1710		22670	1640

<sup>a</sup>Referencia [12]. <sup>b</sup>Calculado a partir de las curvas de energía potencial para el  $\text{Br}_2$  reportadas en las referencias [32, 34–37]. <sup>c</sup>Calculados con la SEP *ab initio* incluyendo la corrección espín-órbita para los estados *B* y *C*. <sup>d</sup>Calculados con la SEP *ab initio* sin la corrección espín-órbita. <sup>e</sup> Referencia [14]. <sup>f</sup>Valores determinados para clatratos de bromo puro encerrados en estructuras del tipo TS-I, para la cual el 80 % del Br quedó atrapado en cajas del tipo  $5^{12}6^2$ . <sup>g</sup>Aquí el Br dopó cajas del tipo  $5^{12}6^4$  de clatratos de THF. <sup>h</sup>Estos valores de la referencia [10] son para clatratos de bromo observados en cajas del tipo  $5^{12}6^4$ .

Cuadro 3.7: Anchura del espectro a la semialtura ( $\text{cm}^{-1}$ ) para el complejo  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$  para las bandas asociadas a las transiciones  $B \leftarrow X$  y  $C \leftarrow X$  y su comparación con los resultados experimentales,  $\text{Br}_2$  en fase gaseosa y en diferentes entornos.

Ambiente	C ← X		B ← X	
	Br <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O ··· Br <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O ··· Br <sub>2</sub>
Br <sub>2</sub> [gas, experimental] <sup>a</sup>	3900		3650	
Prop. paq. ondas (T=0K, empírico) <sup>b</sup>	3209		2911	
Prop. paq. ondas (T=0K) <sup>c</sup>	3293	3318	2922	2966
Prop. paq. ondas (T=120K) <sup>c</sup>	3365	3451	3005	3132
Prop. paq. ondas (T=300K) <sup>c</sup>	4106	4138	3672	3788
Prop. paq. ondas (sin COS) <sup>d</sup>	3241	3287	2932	2956
Modelo espectador <sup>d</sup>		3172		2819
Clatrato de Bromo (T=250K) <sup>a,e</sup>		4000		3700
Clatrato de THF (T=250K) <sup>a,f</sup>		4000		3700
Solución acuosa (T=293K) <sup>a</sup>		5000		5000
Hielo amorfo (T=120K) <sup>a</sup>		4600		4300

<sup>a</sup>Referencia [12]. <sup>b</sup>Calculado a partir de las curvas de energía potencial para el Br<sub>2</sub> reportadas en las referencias [32, 34–37]. <sup>c</sup>Calculados con la SEP *ab initio* incluyendo la corrección espín-órbita para los estados B y C. <sup>d</sup>Calculados con la SEP *ab initio* sin la corrección espín-órbita. <sup>e</sup>Valores determinados para clatratos de bromo puro encerrados en estructuras del tipo TS-I, para la cual el 80 % del Br quedó atrapado en cajas del tipo 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>. <sup>f</sup>Aquí el Br dopó cajas del tipo 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup> de clatratos de THF.

### Efecto de la temperatura en el espectro.

En la Figura 3.9 se muestra la contribución al espectro de absorción de cada uno de los niveles vibracionales de partida al espectro total de absorción. A la izquierda se muestra la función de onda del estado básico de partida y a la derecha el espectro asociado a esta. Para el espectro final, todas estas contribuciones son ponderadas utilizando para ello una distribución de Boltzmann.

En la Figura 3.10 se muestran los pesos para los diferentes estados vibracionales de partida con el fin de incluir los efectos de la temperatura en el espectro. Como se muestra para T=120 K, la mayor contribución sigue en (0, 0). Para T=300 K la contribución de (0, 1) y (0, 2) vienen a jugar un mayor papel en el espectro (el 60 % y el 40 % de la contribución de (0, 0) respectivamente).

El espectro total de absorción para el Br<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O ··· Br<sub>2</sub> a diferentes temperaturas (T=0K, 120K y 300K) es mostrado en la Figura 3.11. Como es de esperar, a T=300K es más ancho y con un corrimiento al rojo. Este corrimiento hacia el rojo está asociado a la contribución en el espectro total, de componentes cuyo origen está en estados vibracionales de partida más energéticos ( $v > 0$ ) y la llegada es en la misma región del estado electrónico excitado (la región de Franck-Condon ahora es más ancha, pero no está desplazada de manera significativa). El ensanchamiento a T=300K hace difícil resolver la banda asociada a la transición  $B \leftarrow X$  de la  $C \leftarrow X$ , el estado B se muestra como un “hombro” con un corrimiento al rojo. En el caso de T=120K el espectro es muy similar al caso del T=0K debido a que la mayor contribución sigue siendo  $|0, 0\rangle$  (ver Figura 3.10).

A pesar del hecho de que las funciones de onda del primer estado vibracional (cuyo

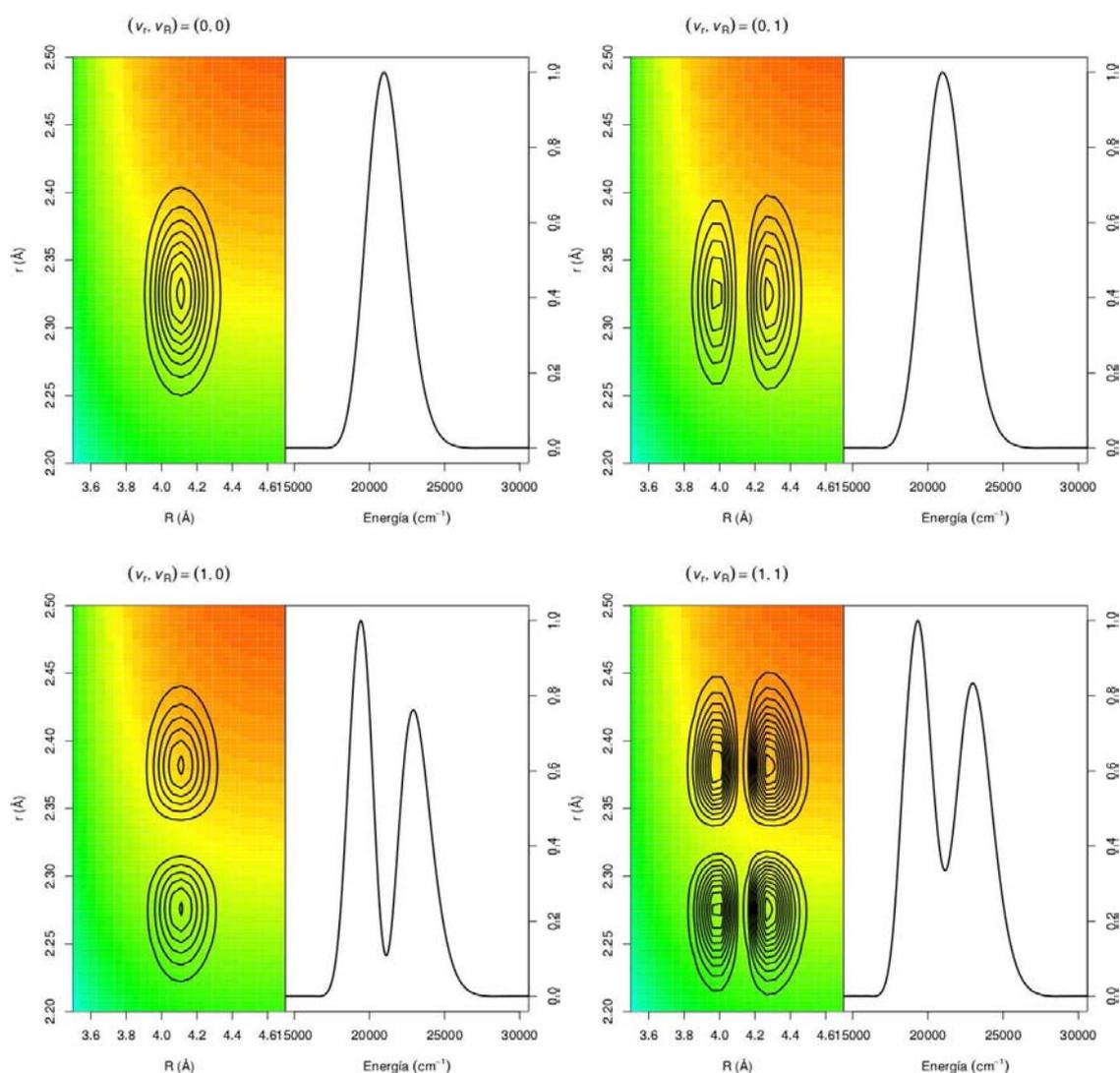


Figura 3.9: Contribución de cada nivel vibracional al espectro de absorción. A la izquierda está representada la densidad de probabilidad del estado en el momento antes de la excitación ( $|\psi_{v_r, v_R}(r, R)|^2$ ) y a la derecha el espectro de absorción asociado a esta.

componente es del que más contribuye al espectro total) tienen mayor amplitud en la dirección  $R$ , esto no afecta su anchura debido a que esta es controlada por la coordenada  $r$ . La contribución a la anchura viene de la contribución de  $v_r = 1$ , donde la función de onda tiene un nodo en el centro (ocupa mayor distancia y por ende el espectro es más ancho según el principio de reflexión).

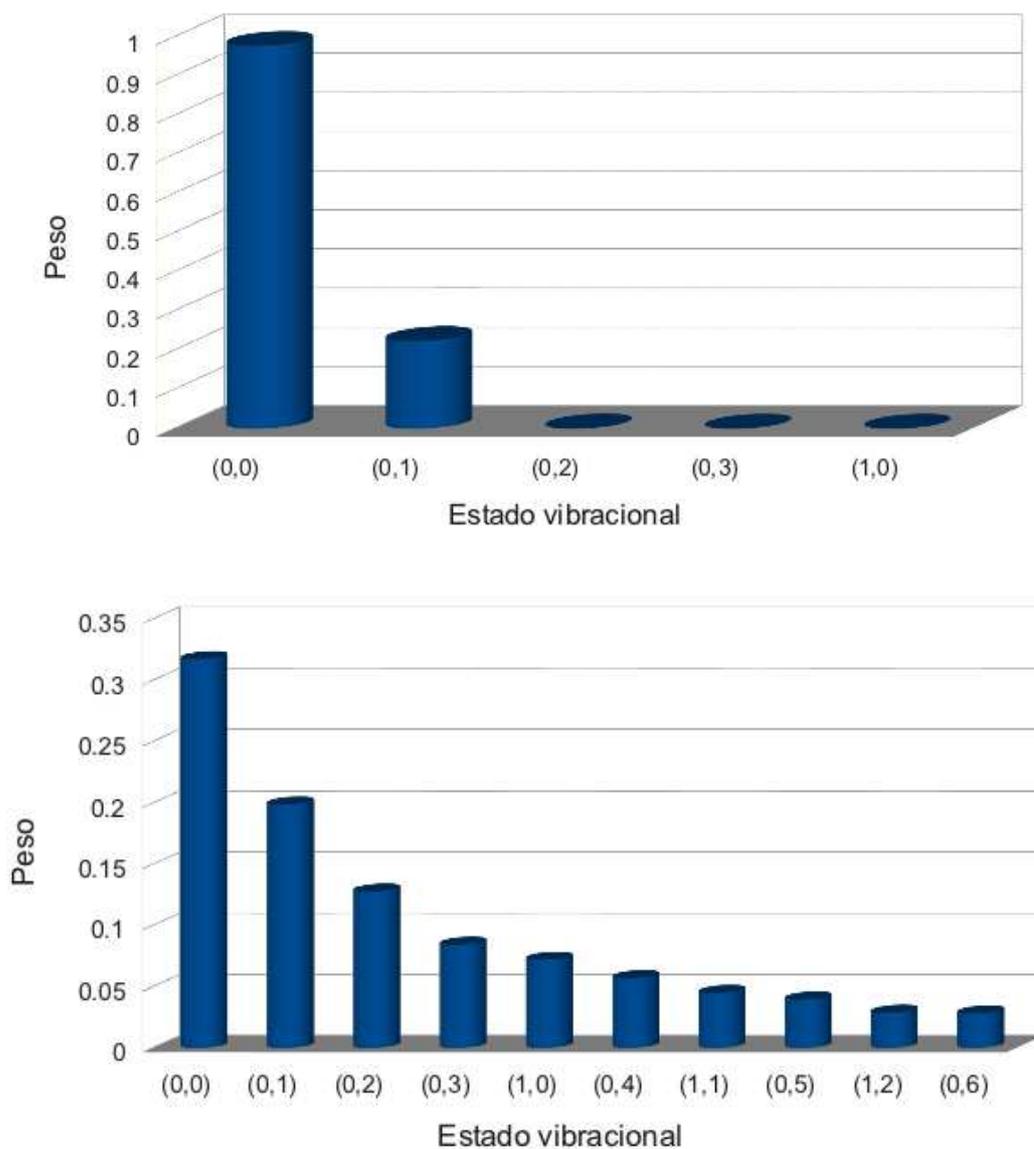


Figura 3.10: Factores de Boltzmann que ponderan la contribución de cada estado vibracional de partida al espectro general. En la parte superior se muestran los pesos para  $T=120$  K y en la parte inferior para  $T=300$  K. En el eje de las abscisas están los estados vibracionales involucrados  $(v_r, v_R)$ .

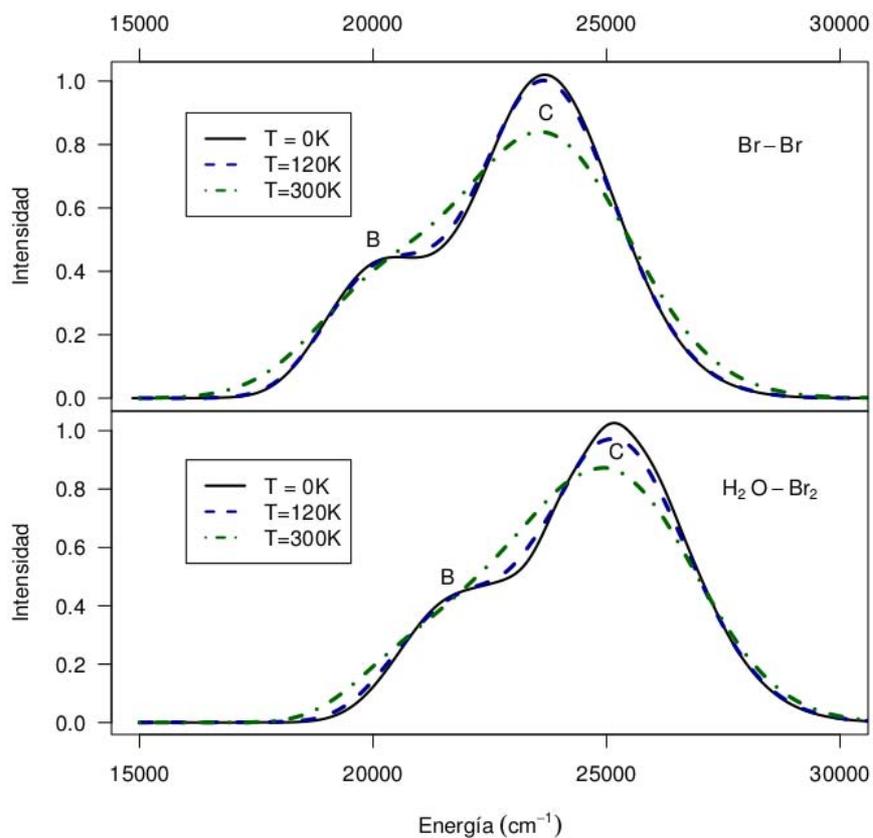


Figura 3.11: Comparación de los espectros para el B<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O ··· Br<sub>2</sub> a diferentes temperaturas

### 3.3. Conclusiones parciales.

Se presentó una predicción de los espectros de excitación de valencia en dos dimensiones para los complejos  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$  y  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$ .

- Independientemente de que el espectro de  $\text{Cl}_2$  está desplazado hacia el rojo en  $1000 \text{ cm}^{-1}$  respecto al obtenido experimentalmente, esperamos que el calculado para el complejo sea suficientemente preciso para su comparación cuantitativa con el experimento.
- Se encontró que el corrimiento al azul del espectro del complejo  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$  es menor que el estimado en la referencia [14] el cual estuvo basado en la excitación vertical, pero sigue siendo significativamente grande en relación con el espectro del  $\text{Cl}_2$  en solución acuosa y en cajas de clatratos.

Este efecto, debe persistir para un estudio más detallado donde se incluyan otros grados de libertad, sin embargo, es de esperar que el corrimiento al azul sea menor que el obtenido aquí, pero mayor que en una disolución acuosa.

- Otro resultado interesante para el  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$ , es el relacionado con la anchura del espectro, la cual es menor para el complejo que para la molécula libre. Esto está atribuido a pequeños cambios en las coordenadas  $r$  y  $R$  del potencial excitado durante el proceso de formación del complejo.
- En el caso del complejo  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$ , el acoplamiento espín-órbita es esencial en la determinación de los máximos del espectro de absorción para las transiciones  $B \leftarrow X$  y  $C \leftarrow X$ . A pesar de que este acoplamiento es más importante en el correcto posicionamiento de la banda del estado  $B$ . Este juega un papel importante en la formación del complejo  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$  en la banda asociada al estado  $C$ .
- El ancho de los espectros apenas cambia en la formación del complejo para las dos bandas. Esto está asociado al hecho de que la pared repulsiva en la coordenada vibracional Br-Br tiene menos pendiente para el complejo con agua que en el caso de la molécula de  $\text{Br}_2$  aislada. Este efecto contrarresta la contribución que pueda tener al ensanchamiento del espectro la coordenada O-Br.
- En ambos problemas, el principio de reflexión así como el modelo del espectador constituyen una buena aproximación a resultados más exactos obtenidos con la propagación de paquete de ondas. Este resultado abre la posibilidad de calcular el espectro de absorción en otros sistemas en fase condensada.

# Capítulo 4

## Espectroscopía Raman.

### 4.1. Metodología.

En la dispersión de onda Raman un fotón incidente de energía  $\hbar\omega_I$ , promueve la función de onda  $|\psi_i\rangle$  del estado electrónico fundamental a uno excitado. Otro fotón dispersado de energía  $\hbar\omega_S$  regresa el sistema al estado electrónico de partida con una función de onda vibracional  $|\psi_f\rangle$ . La dispersión Raman tiene lugar cuando la frecuencia angular del fotón incidente difiere de la del fotón dispersado ( $\omega_I \neq \omega_S$ ) y en este caso,  $|\psi_i\rangle \neq |\psi_f\rangle$  [11, 20, 21, 23, 26, 30, 43, 44].

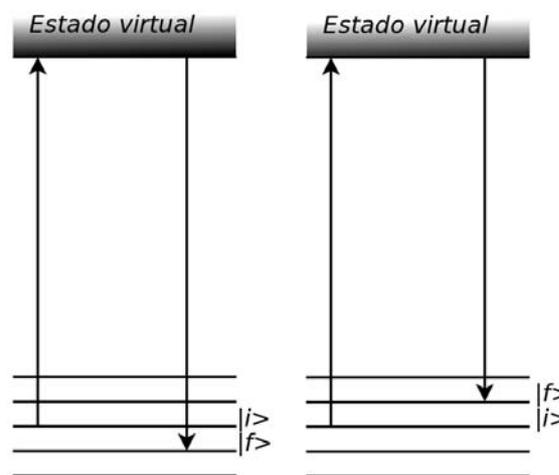


Figura 4.1: Esquema de la dispersión Raman donde se muestra el estado vibracional de partida ( $|i\rangle$ ), al que se le asocia  $|\psi_i\rangle$  a un estado virtual y como regresa el sistema a un estado vibracional final ( $|f\rangle$ ), al que se le asocia  $|\psi_f\rangle$ ). A la izquierda se muestra el caso que  $|\psi_i\rangle > |\psi_f\rangle$ , a la derecha el caso en que  $|\psi_i\rangle < |\psi_f\rangle$ .

Debido a que la dispersión Raman involucra dos interacciones con la luz, esta es descrita a partir de perturbaciones de segundo orden. Entonces, partiendo de la función de

onda de segundo orden [30]:

$$|\psi^{(2)}(t)\rangle = -\frac{1}{4\hbar^2} \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' e^{-\frac{i}{\hbar}H_i(t-t')} \left[ \mu \cdot \varepsilon_S e^{i\omega_S t'} \right] e^{-\frac{i}{\hbar}H_f(t'-t'')} \left[ \mu \cdot \varepsilon_I e^{i\tilde{\omega}_I t''} \right] |\psi(-\infty)\rangle \quad (4.1)$$

donde  $H_i$  ( $H_f$ ) es el Hamiltoniano para el estado electrónico fundamental (excitado) y  $\hbar\tilde{\omega}_I = \hbar\omega_I + \hbar\omega_i$  es la energía total (energía del fotón incidente,  $\hbar\omega_I$  más la energía del auto-estado inicial,  $\hbar\omega_i$ ). Dicho con otras palabras, la expresión (4.1) nos dice que la función de onda de segundo orden es obtenida después de propagar la función de onda inicial durante un tiempo  $t''$  en el estado electrónico fundamental. Pasado este, la función de onda es promovida al estado electrónico excitado y evoluciona hasta un tiempo  $t'$  del que retorna al estado electrónico fundamental que se propaga hasta  $t$  [23, 30].

De acuerdo con la ecuación (4.1) la función de onda de segundo orden se puede escribir de la siguiente manera:

$$|\psi^{(2)}(t)\rangle = -\frac{\varepsilon_S}{2i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' e^{-\frac{i}{\hbar}H_i(t-t')} \mu e^{i\omega_S t'} |\psi^{(1)}(t')\rangle \quad (4.2)$$

en la que  $|\psi^{(1)}(t)\rangle$  es la función de onda de primer orden:

$$|\psi^{(1)}(t')\rangle = -\frac{\varepsilon_I}{2i\hbar} \int_{-\infty}^{t'} dt'' e^{-\frac{i}{\hbar}H_f(t'-t'')} \mu e^{-i\tilde{\omega}_I t''} |\psi_i\rangle \quad (4.3)$$

Multiplicando y dividiendo la expresión (4.3) por el factor de fase y haciendo un cambio de variables:

$$\begin{aligned} |\psi^{(1)}(t')\rangle &= -e^{-i\tilde{\omega}_I t'} \frac{\varepsilon_I}{2i\hbar} \int_{-\infty}^{t'} dt'' e^{-\frac{i}{\hbar}H_f(t'-t'')} \mu e^{i\tilde{\omega}_I(t'-t'')} |\psi_i\rangle \\ &= -e^{-i\tilde{\omega}_I t'} \frac{\varepsilon_I}{2i\hbar} \int_0^{\infty} d\tau e^{-\frac{i}{\hbar}H_f\tau} \mu e^{i\tilde{\omega}_I\tau} |\psi_i\rangle \end{aligned} \quad (4.4)$$

$$= -e^{-i\tilde{\omega}_I t'} \frac{\varepsilon_I}{2i\hbar} |R_{\omega_I}\rangle \quad (4.5)$$

En la expresión (4.5) se ha definido a  $|R_{\omega_I}\rangle$  como *función de onda Raman* [20, 23, 30].

$$|R_{\omega_I}\rangle \equiv \int_0^{\infty} d\tau e^{-\frac{i}{\hbar}H_f\tau} \mu e^{i\tilde{\omega}_I\tau} |\psi_i\rangle \quad (4.6)$$

La función de onda Raman representa un *estado virtual* en el que tiene lugar la emisión de un fotón. Nótese además la semejanza entre (4.6) y la representación espectral de un auto-estado [30, pág. 98]. La única diferencia aparte de la multiplicación por el factor de fase es que en la integral sobre  $\tau$  el límite inferior es 0 en lugar de  $-\infty$ . Esto hace

que  $|R_{\omega_I}\rangle$  sea una función de onda compleja en la que la parte real sea proporcional al autoestado a la energía correspondiente de la excitación. Para un sistema enlazado en resonancia, la parte real minimiza la componente imaginaria y la función de onda Raman es esencialmente un autoestado. Para un estado no enlazado, las partes real e imaginaria son comparables en magnitud. En el caso de una excitación no resonante la parte real se desvanece quedando solamente la componente compleja de la función de onda Raman [20, 30]. En la Figura 4.2 se muestra lo antes dicho.

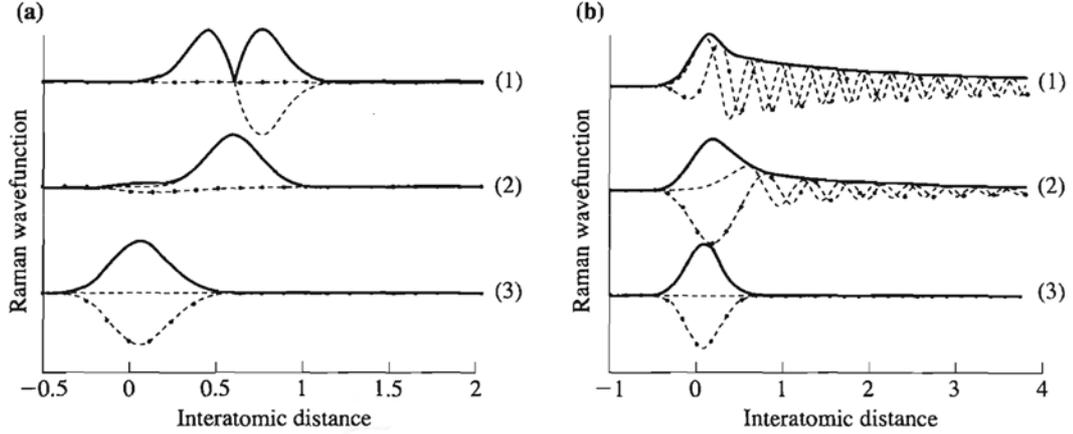


Figura 4.2: (a) Función de onda Raman en un estado electrónico excitado para una excitación láser (1) resonante a  $v' = 1$ , (2) resonante a  $v' = 0$  (3)  $10 \hbar\omega$  por debajo del fondo del potencial excitado. La línea continua es el valor absoluto de la función de onda Raman, la discontinua es la parte real y la discontinua con puntos es la componente imaginaria. (b) Función de onda Raman para un estado electrónico repulsivo: (1) en el centro de la banda de absorción, (2) fuera del centro de la banda de absorción y (3) por debajo del umbral de la banda de absorción. Imagen tomada de la referencia [30, pág. 459]

Al sustituir la ecuación (4.5) en (4.1) se llega a:

$$\begin{aligned} |\psi^{(2)}(t)\rangle &= -\frac{\varepsilon_I \varepsilon_S}{4\hbar^2} \int_{-\infty}^t dt' e^{-\frac{i}{\hbar} H_i(t-t')} \mu e^{i\omega_S t'} e^{-i\tilde{\omega}_I t'} |R_{\omega_I}\rangle \\ &= -\frac{\varepsilon_I \varepsilon_S}{4\hbar^2} \int_{-\infty}^t dt' e^{-\frac{i}{\hbar} H_i(t-t')} \mu e^{i\tilde{\omega}_S t'} |R_{\omega_I}\rangle \end{aligned} \quad (4.7)$$

donde se ha definido  $\tilde{\omega}_S = \omega_S - \tilde{\omega}_I = \omega_S - \omega_I - \omega_i$ .

A partir de este momento se procede de forma análoga al caso en que haya un fotón involucrado en el que ahora el rol de la función de onda inicial es sustituido por la función de onda Raman y la propagación tiene lugar en el estado básico. Entonces, la derivada con respecto al tiempo de  $\langle \psi^{(2)}(t) | \psi^{(2)}(t) \rangle$  queda:

$$\frac{d}{dt} \langle \psi^{(2)}(t) | \psi^{(2)}(t) \rangle = \frac{\varepsilon_I \varepsilon_S}{16\hbar^4} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle R_{\omega_I} | \mu e^{-\frac{i}{\hbar} H_i t} \mu | R_{\omega_I} \rangle \quad (4.8)$$

Si en la expresión (4.8) se inserta un conjunto completo de funciones propias del estado electrónico básico ( $|\psi_f\rangle$ ) se obtiene:

$$\frac{d}{dt}\langle\psi^{(2)}(t)|\psi^{(2)}(t)\rangle = \frac{\varepsilon_I\varepsilon_S}{16\hbar^4} \sum_f \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle R_{\omega_I}|\mu|\psi_f\rangle \langle\psi_f|\mu|R_{\omega_I}\rangle e^{-i(\omega_f-\tilde{\omega}_S)t} \quad (4.9)$$

Al integrar queda una función delta de Dirac [20, 30]. Luego:

$$\frac{d}{dt}\langle\psi^{(2)}(t)|\psi^{(2)}(t)\rangle = \frac{2\pi\varepsilon_I\varepsilon_S}{16\hbar^4} \sum_f |\langle\psi_f|\mu|R_{\omega_I}\rangle|^2 \delta(\omega_f + \omega_S - \omega_I - \omega_i) \quad (4.10)$$

$$= \frac{2\pi\varepsilon_I\varepsilon_S}{16\hbar^2} \sum_f |\alpha_{fi}(\omega_I)|^2 \delta(\omega_f + \omega_S - \omega_I - \omega_i) \quad (4.11)$$

donde se ha definido la polarizabilidad en función de la frecuencia angular ( $\alpha_{fi}(\omega_I)$ ):

$$\alpha_{fi}(\omega_I) = -\frac{1}{i\hbar} \langle\psi_f|\mu|R_{\omega_I}\rangle \quad (4.12)$$

La ecuación (4.10) expresa la dispersión Raman en términos de solapamientos de Franck-Condon entre la función de onda Raman y las funciones de ondas vibracionales del estado electrónico fundamental.

## 4.2. Resultados.

Para los complejos  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Cl}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Br}_2$  se obtuvieron las energías y las funciones de ondas para el estado electrónico fundamental como se describió en la sección 3.1.3. Estas funciones de ondas en el caso del complejo  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Br}_2$  son las mostradas en la Figura 3.7, mientras que las del complejo  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Cl}_2$  se muestran en la Figura 4.3.

Los valores de energías calculados para el  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Cl}_2$  se resumen en la Tabla 3.1, mientras que los autovalores para el  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Br}_2$  están resumidos en la Tabla 3.4. Estos se ajustan a la energía de un oscilador anarmónico (expresión (3.19)) [42] para su comparación con los valores obtenidos experimentalmente (como se muestran en las Tablas 4.1 y 4.2)

Con las funciones de ondas y las energías del estado electrónico fundamental se determinó la intensidad del espectro Raman a partir de la expresión (4.10). Para el cálculo de la función de onda Raman se utilizó la expresión (4.6) y se tomó como función de partida del estado electrónico básico a  $|00\rangle$ .

Una vez que se excita la función de onda del estado electrónico fundamental, empieza a evolucionar principalmente por la coordenada halógeno-halógeno como se muestra a la izquierda de las Figuras 4.4 y 4.5 para los complejos  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Cl}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Br}_2$  respectivamente. A causa de este desplazamiento, se excitan los modos vibracionales asociados a esta coordenada por encima de otras. Esto último se muestra en la parte derecha de las Figuras 4.4 y 4.5 donde los modos asociados a la coordenada O-X<sub>2</sub> son menos excitados que en los X-X.

La principal diferencia entre las intensidades mostradas en las Figuras 4.4 y 4.5 radica en la dinámica del complejo en el estado excitado. En el caso del complejo agua-cloro la

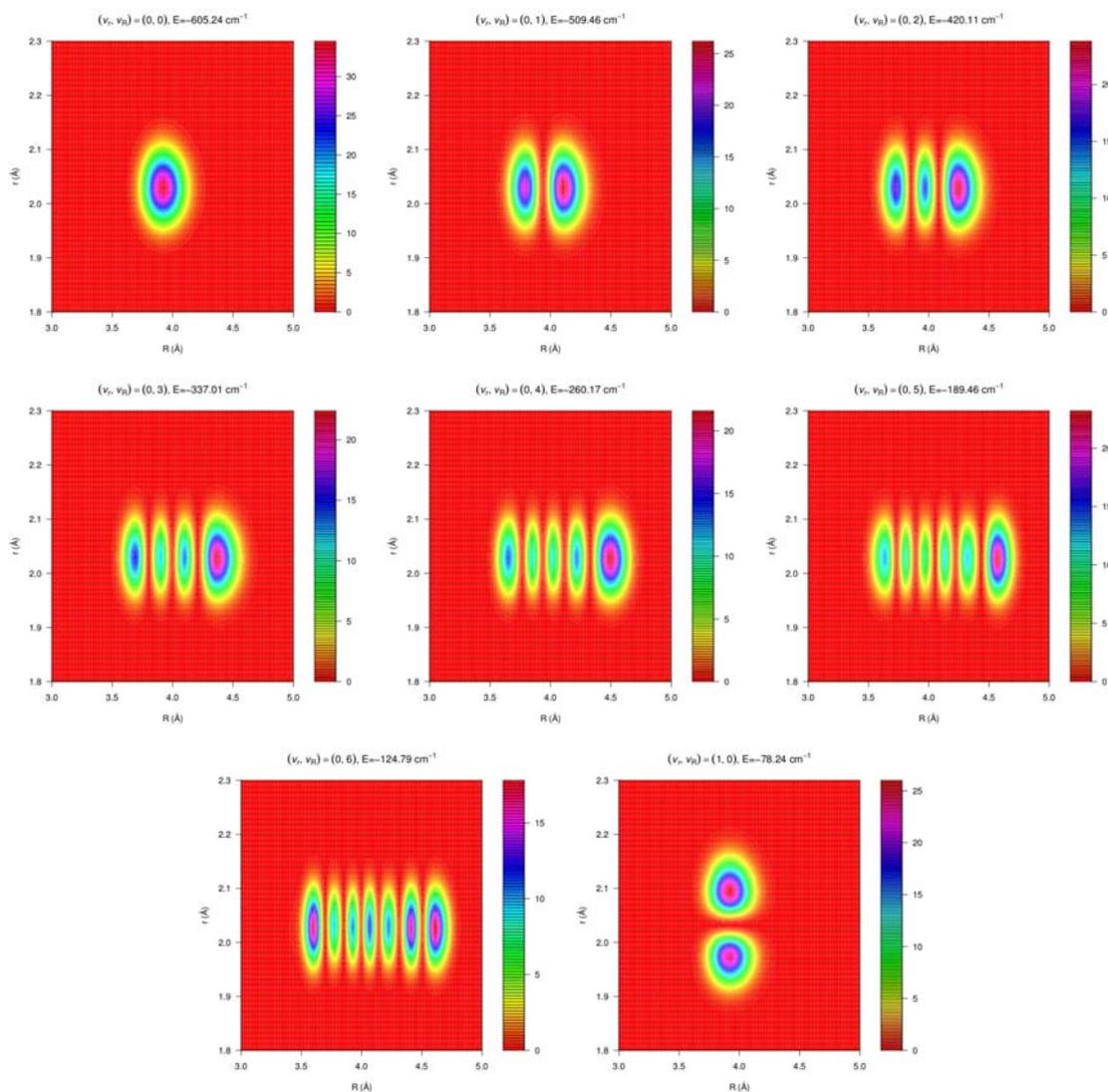


Figura 4.3: Densidad de probabilidad asociada a los estados enlazados para el complejo  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$ . De arriba hacia abajo y de izquierda a derecha se muestran los estados ordenados por energías (según se muestra en la Tabla 3.1). El primero corresponde a  $(v_r, v_R) = (0, 0)$  seguido de  $(0, 1)$  y  $(0, 2)$ , donde  $v_r$  corresponde al estado vibracional asociado al enlace Cl-Cl ( $r$ ) y  $v_R$  a la coordenada  $\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}_2$  ( $R$ ). En la segunda fila están  $(0, 3)$ ,  $(0, 4)$  y  $(0, 5)$ . La última fila comienza con el estado vibracional  $(0, 6)$  seguido de  $(1, 0)$ . El eje de las abscisas corresponde a  $R$  y las ordenadas a  $r$ .

Cuadro 4.1: Ajuste de las energías (expresadas en  $\text{cm}^{-1}$ ) obtenidas (ver Tabla 3.1) para el dímero de Cl y el complejo  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$  a la solución analítica de la energía de dos osciladores de Morse acoplados (ver ecuación (3.19)).

Ambiente	Teórico		Experimental <sup>a</sup>	
	$\omega_e$	$\omega_e\chi_e$	$\omega_e$	$\omega_e\chi_e$
Fase Gaseosa	541.56 <sup>b</sup>	2.402 <sup>b</sup>	559.7	2.67
Solución Acuosa	531.339 <sup>c</sup>	2.306 <sup>c</sup>	538	

<sup>a</sup>Valores reportados en la referencia [3], <sup>b</sup> ajustados a partir de las energías obtenidas para el dímero de cloro con el potencial reportado en [14] en el que la molécula de agua está a  $R = 16 \text{ \AA}$ , <sup>c</sup> valores ajustados a partir de las energías para el complejo  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$  en el que se utilizó para ello el potencial calculado a partir de métodos *ab initio* reportado en la referencia [14]

Cuadro 4.2: Ajuste de las energías (expresadas en  $\text{cm}^{-1}$ ) obtenidas (ver Tabla 3.4) para el dímero de Br y el complejo  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$  a la solución analítica de la energía de dos osciladores de Morse acoplados (ver ecuación (3.19)).

Ambiente	Teórico		Experimental <sup>a</sup>	
	$\omega_e$	$\omega_e\chi_e$	$\omega_e$	$\omega_e\chi_e$
Fase Gaseosa	317.374 <sup>b</sup>	1.024 <sup>b</sup>	323.3	1.06
$5^{12}6^2$			321.2	0.82
$5^{12}6^4$			317.5	0.70
Solución Acuosa	311.279 <sup>c</sup>	0.993 <sup>c</sup>	306.0	

<sup>a</sup>Valores reportados en la referencia [3], <sup>b</sup> ajustados a partir de las energías obtenidas para el dímero de bromo con el potencial reportado en [14] en el que la molécula de agua está a  $R = 16 \text{ \AA}$ , <sup>c</sup> valores ajustados a partir de las energías para el complejo  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$  utilizando para ello el potencial calculado a partir de métodos *ab initio* reportado en la referencia [14]

función de onda Raman apenas excita los estados vibracionales del enlace  $\text{O-Cl}_2$  a pesar de existir más estados vibracionales asociados a esta coordenada antes del primer estado vibracional  $\text{Cl-Cl}$ . Entonces las intensidades Raman para la molécula diatómica  $\text{Cl}_2$  y la referente a la coordenada intra-molecular en el complejo  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$  son comparables (ver panel derecho de la Figura 4.4).

Contrastando lo anterior, en el complejo agua-bromo (Figura 4.5) a causa de la topología del potencial en el estado excitado se muestra una desviación en la dirección  $R$ . Esta provoca una mayor excitación en el enlace  $\text{O-Br}_2$  que en el caso del mismo con cloro. Se evidencia la disminución sensible de la intensidad asociada a la coordenada  $\text{Br-Br}$  en comparación con el caso unidimensional.

En aras de mostrar lo antes expuesto, en las Figuras 4.6 y 4.7 se proyectó la función de onda Raman en cada una de las coordenadas involucradas en el estudio. En esta proyección se muestra además la función de onda inicial. Como se puede apreciar, el desplazamiento relativo de la función de onda Raman con respecto a la función de onda inicial es menor en el caso del complejo con Cloro (Figura 4.6 izquierda) que en el caso del Bromo (Figura 4.7 izquierda). Esto explica la mayor excitación en los estados vibracionales aso-

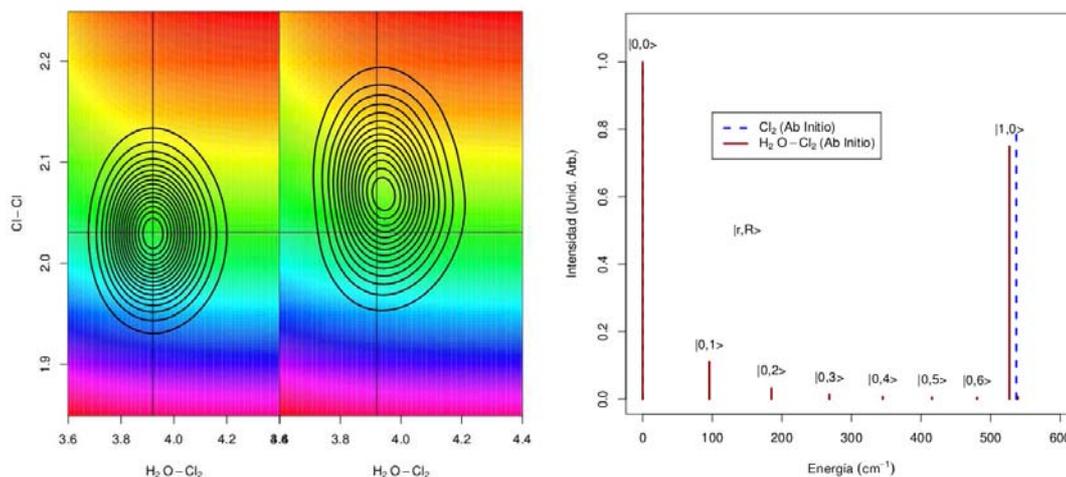


Figura 4.4: En el panel de la izquierda se muestra la función de onda inicial (izquierda) y Raman (derecha) en el estado electrónico excitado ( $C$ ). A la derecha, la comparación de  $|\alpha_{fi}|^2$  para el sistema  $\text{Cl}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}_2$ .

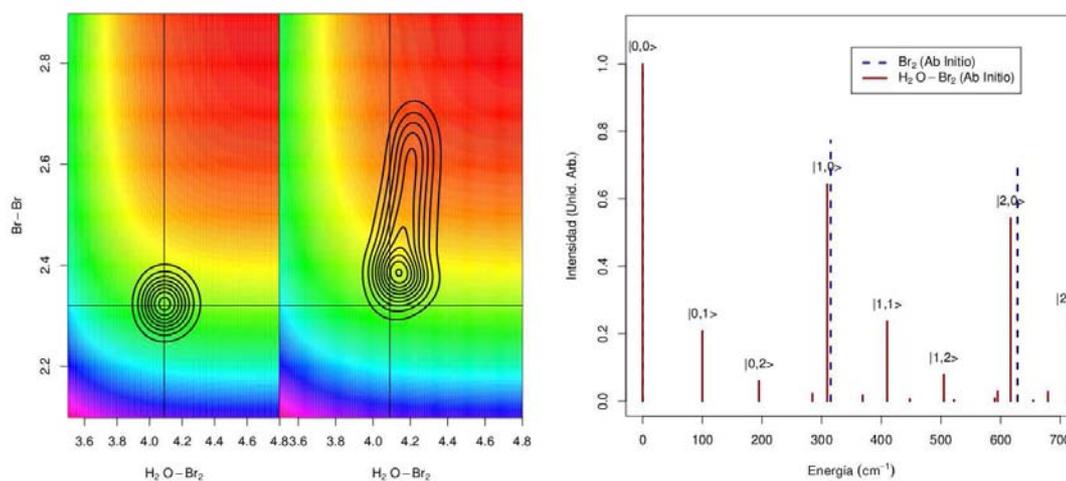


Figura 4.5: En el panel de la izquierda, se muestra la función de onda inicial (izquierda) y Raman (derecha) en el estado electrónico  $C$  para el complejo  $\text{H}_2\text{O}-\text{Br}_2$ . A la derecha la comparación entre las intensidades para el  $\text{Br}_2$  y el  $\text{H}_2\text{O}-\text{Br}_2$ .

ciados a esta coordenada en el caso del  $\text{H}_2\text{O}-\text{Br}_2$ . Como se muestra en ambas figuras, a la derecha la dinámica ocurre fundamentalmente en la coordenada intra-molecular.

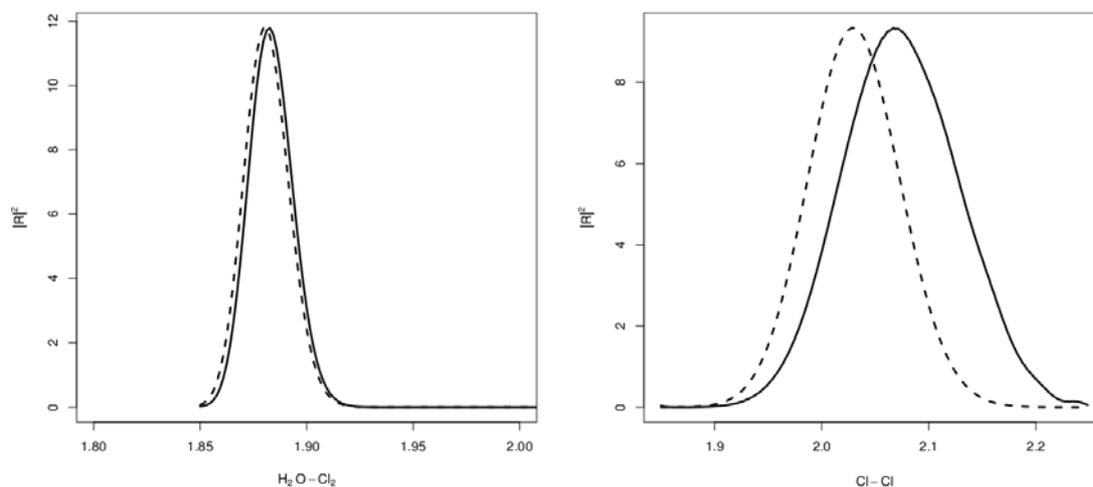


Figura 4.6:  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Cl}_2$ : Proyección de la función de onda Raman (línea continua) en  $R$  (izquierda) y en  $r$  (derecha).

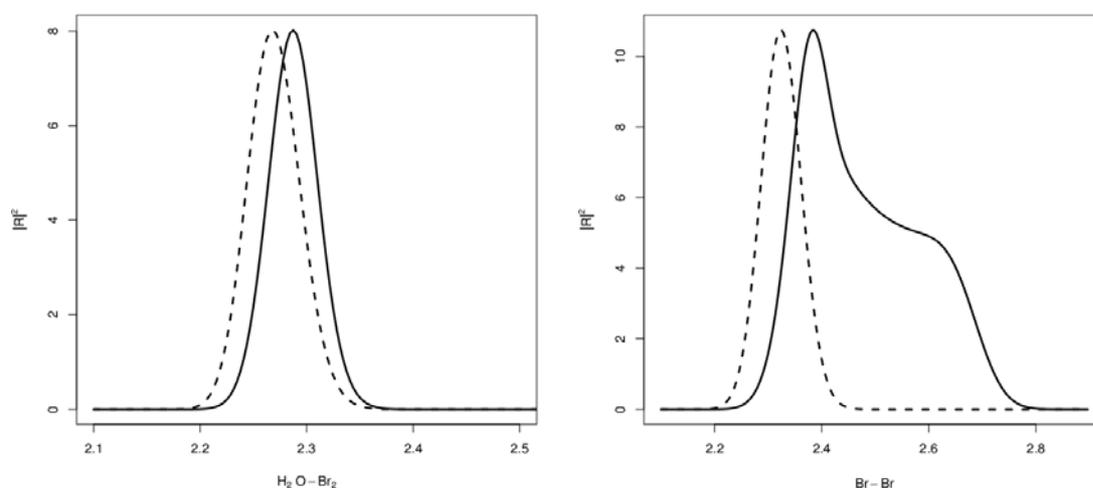


Figura 4.7:  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Br}_2$ : Proyección de la función de onda Raman (línea continua) en  $R$  (izquierda) y en  $r$  (derecha).

### 4.3. Conclusiones parciales.

- En ambos complejos ( $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Cl}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Br}_2$ ), se puede observar la misma tendencia que la obtenida experimentalmente en la Tabla 1.1 en cuanto a los valores de  $\omega_r$  y  $\omega_r\chi_r$ . Estos tienden a disminuir del halógeno en fase gaseosa al halógeno enlazado con el agua (véase Tabla 4.1 para el  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Cl}_2$  y la Tabla 4.2 para el  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Br}_2$ ).

Independientemente de que el modelo no reproduce cuantitativamente los resultados llegados experimentalmente (Tabla 1.1), sí los confirma cualitativamente. Por

otra parte este modelo simplificado muestra la dinámica del sistema, así como su relación con la intensidad Raman lo cual está relacionado directamente con el comportamiento de los valores de  $\omega_r$  y  $\omega_r \chi_r$ . La diferencia en sus valores se deben al potencial empleado.

- En ambos casos, la mayor excitación es en la coordenada halógeno-halógeno mostrando más coherencia el complejo  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$  en el que la función de onda en el estado excitado evoluciona menos en la coordenada oxígeno-halógeno que en el caso del complejo  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$ .



# Conclusiones generales y recomendaciones.

## Conclusiones generales.

En el presente trabajo se obtuvieron los espectros de absorción a  $T = 0$  K para los complejos  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$  y  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$ . Además se calcularon estos espectros pero a  $T = 120$  K y  $T = 300$  K para el  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$ . Se alcanzaron como principales resultados:

- El espectro calculado para el  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$  donde se utilizó la propagación de paquetes de ondas resultó menos desplazado hacia las altas energías que el estimado que se hizo cuando se calculó la superficie de energía potencial.
- En el caso del complejo  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$ , el espectro de absorción calculado fue más estrecho que el espectro para el  $\text{Cl}_2$ . Esto está asociado a la dinámica del complejo en el estado electrónico excitado.
- Para el caso del complejo  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$ , la interacción espín-orbita es esencial para la determinación del máximo del espectro de absorción. En el caso de la transición  $B \leftarrow X$  esta interacción es más importante.
- El ancho del espectro apenas cambia en la formación del complejo para las bandas asociadas a los estados  $B$  y  $C$  en el complejo  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$ .
- En ambos complejos, se obtienen buenos resultados con el principio de reflexión y el modelo del espectador, de ahí que ambas aproximaciones son satisfactorias.

Para el caso de la espectroscopía Raman en ambos complejos se llega a conclusiones similares:

- En ambos complejos se reprodujeron las mismas tendencias que las obtenidas en los experimentos. Los valores de las frecuencias angulares y las anarmonicidades tienden a disminuir con la presencia del dímero.
- Desde el punto de vista dinámico, el complejo  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$  tiende a preservar más coherencia del paquete de ondas durante la evolución del mismo en el estado excitado en contraste con el complejo  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$  en el que la función de onda se dispersa más en la coordenada O- $\text{Br}_2$ , lo cual se refleja en la intensidad del espectro Raman.

## Recomendaciones y perspectivas.

Los resultados antes expuestos constituyen uno de los primeros pasos teóricos para la comprensión de estos complejos. El tema de investigación que se abre con estos complejos a base de agua apenas ha sido estudiado, por lo que muchas son las interrogantes que quedan aún por responder.

Es de esperar que en los próximos tiempos el grupo dirigido por Richard Loomis de la Universidad de Washington en St. Louis realice los primeros experimentos para el halógeno en presencia de una molécula de agua. Estos permitirán probar de forma directa la superficie de energía potencial calculada por Hernández-Lamoneda et al. [14], así como nuestros resultados teóricos.

Por otra parte contamos con un potencial para el Cloro que está siendo desarrollado por el grupo que dirige el profesor Maurice Monnerville en Lille, Francia. Este es ajustado a una función analítica a partir de puntos calculados por métodos *ab initio*. Con este potencial será posible obtener un espectro de absorción y Raman para este halógeno dentro de una jaula de agua rígida (sin tomar en cuenta la vibración de esta). Para este resultado ya existe un precedente experimental.

# Bibliografía

- [1] H. Davy. The Bakerian Lecture: On Some of the Combinations of Oxymuriatic Gas and Oxygene, and on the Chemical Relations of These Principles, to Inflammable Bodies. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 101:1–35, 1811. doi: 10.1098/rstl.1811.0001.
- [2] R. E. Pellenburg and M. D. Max. *Natural Gas Hydrate In Oceanic and Permafrost Environments*, chapter Introduction, Physical Properties, and Natural Occurrences of Hydrate, page 1. Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [3] K. C. Janda, G. Kerenskaya, I. U. Goldscheleger, V. A. Apkarian, and E. B. Fleischer. UV-visible and resonance Raman spectroscopy of Halogen molecules in clathrate-hydrates. In *Proceeding of the 6th International Conference on Gas Hydrates*, Vancouver, British Columbia, Canada, 2008.
- [4] C. Thomas. *Étude de la séquestration d'éléments volatils par des clathrates hydrates: Application aux atmosphères planétaires*. PhD thesis, Université de Franche-Comté, 2009.
- [5] Charles E. Taylor and Jonathan T. Kwan, editors. *Advances in the Study of Gas Hydrates*. Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [6] A. V. Milkov. Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments: How much is really out there? *Earth-Science Reviews*, 66:183, 2004.
- [7] B. Buffet and D. Archer. Global inventory of methane clathrate: Sensitivity to changes in the deep ocean. *Earth and Planetary Science Letter*, 227:185, 2004.
- [8] A. Demirbas. *Methane Gas Hydrate*. Springer, 2010. doi: 10.1007/978-1-84882-872-8.
- [9] C. Giavarini and K. Hester. *Gas Hydrates Immense Energy Potential and Environmental Challenges*. Springer, 2011. doi: 10.1007/978-0-85729-956-7.
- [10] M. I. Bernal-Uruchurtu, G. Kerenskaya, and K. C. Janda. Structure, spectroscopy and dynamics of halogen molecules interacting with water. *International Reviews in Physical Chemistry*, 28:223, 2009.
- [11] E. T. Branigan, M. N. van Staveren, and V. A. Apkarian. Solidlike coherent vibronic dynamics in a room temperature liquid: Resonant raman and absorption spectroscopy of liquid bromine. *Journal of Chemical Physics*, 132(1), 2010. doi: 10.1063/1.3291610\*.

- [12] G. Kerenskaya, I. U. Goldschleger, V. A. Apkarian, and K. C. Janda. Spectroscopic Signatures of Halogens in Clathrate Hydrate Cages. 1. Bromine. *Journal of Physical Chemistry A*, 110:13792, 2006.
- [13] A. C. Legon, J. M. A. Thumwood, and E. R. Waclawik. The interaction of water and dibromine in the gas phase: An investigation of the complex  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Br}_2$  by rotational spectroscopy and ab initio calculations. *Chemistry: A European Journal*, 8:940, 2002.
- [14] R. Hernández-Lamoneda, V. H. Uc Rosas, M. I. Bernal, N. Halberstadt, and K. C. Janda. Two-dimensional  $\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}-\text{Br}_2$  Potential Surfaces: An Ab Initio Study of Ground and Valence Excited Electronic States. *Journal of Physical Chemistry A*, 112:89, 2008.
- [15] J. W. Cooley. An improved eigenvalue corrector formula for solving the Schrödinger equation for central fields. *Mathematics of Computation*, 15:363, 1961.
- [16] D. G. Truhlar. Finite Difference Boundary Value Method for Solving One-Dimensional Eigenvalue Equations. *Journal of Computational Physics*, 10:123, 1972.
- [17] D. L. Rousseau and P. F. Williams. Resonance Raman scattering of light from a diatomic molecule. *Journal of Chemical Physics*, 64:3519, 1976.
- [18] J.V. Lill, G. A. Parker, and J. C. Light. Discrete variable representations and sudden models in quantum scattering theory. *Chemical Physics Letter*, 89:483, 1982.
- [19] M. D. Feit, Jr. J. A. Fleck, and A. Steiger. Solution of the Schrödinger equation by a spectral method. *Journal of Computational Physics*, 47:412, 1982.
- [20] E. J. Heller, R. L. Sundberg, and D. Tannor. Simple aspect of Raman scattering. *Journal of Physical Chemistry*, 10:1822, 1982.
- [21] D. Imre, J. L. Kinsey, A. Sinha, and J. Krenos. Chemical Dynamics Studied by Emission Spectroscopy of Dissociating Molecules. *Journal of Physical Chemistry*, 88:3956, 1984.
- [22] R. B. Gerber, R. Kosloff, and M. Berman. Time dependent wavepacket calculations of molecular scattering from surfaces. *Computer Physics Report*, 5:59–114, 1986.
- [23] S. O. Williams and D. G. Imre. Raman Spectroscopy: Time-Dependent Pictures. *Journal of Physical Chemistry*, 92:3363, 1988. doi: {10.1021/j100323a012}.
- [24] R. Kosloff. Time-Dependent Quantum-Mechanical Methods for Molecular Dynamics. *Journal of Physical Chemistry*, 92:2087, 1988.
- [25] R. Kosloff. Propagation methods for quantum molecular dynamics. *Annual Reviews*, 45:145–178, 1994.

- [26] R. Schinke. *Photodissociation dynamics: Spectroscopy and fragmentation of small molecules*. Cambridge University Press, 1995. URL <http://www.cambridge.org/9780521484145>.
- [27] Y.C. Zhang, L.X. Zhan, Q.G. Zhang, W. Zhu, and J.Z.H. Zhang. Quantum wavepacket calculation for the ion molecule reaction  $N^+ + H_2 \rightarrow NH^+ + H$ . *Chemical Physics Letter*, 300:27, 1999.
- [28] Z. Sun, N. Lou, and G. Nyman. Time-dependent wave packet split operator calculations on a three-dimensional fourier grid in radau coordinates applied to the oclo photoelectron spectrum. *Journal of Physical Chemistry A*, 108:9226, 2004.
- [29] J. Cabrera, C. R. Bieler, N. McKinney, W. E. van der Veer, J. M. Pio, K. C. Janda, and O. Roncero. Time and frequency resolved dynamics of  $ArBr_2$ . *Journal of Chemical Physics*, 127:164309, 2007. doi: 10.1063/1.2794332
- [30] D. J. Tannor. *Introductions to quantum mechanics: A time dependent perspective*. University science books, 2007.
- [31] J. B. Davey, A. C. Legon, and J. M. A. Thumwood. Interaction of water and dichlorine in the gas phase: An investigation of  $H_2O \cdots Cl_2$  by rotational spectroscopy and ab initio calculations. *Journal of Chemical Physics*, 114(14):6190, 2001. doi: {10.1063/1.1354178\*}.
- [32] R. F. Barrow, T. C. Clark, J. A. Coxon, and K. K. Yee. The  $b^3\pi_{0_u+} - x^1\sigma_g^+$  system of  $Br_2$ : Rotational analysis, Franck-Condon factors, and long range potential in the  $b^3\pi_{0_u+}$  state. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 51:428, 1974.
- [33] J. B. Burkholder and E. J. Blair. Potential energy parameters and shapes of the vibrational components of the 345-nm system of Chlorine. *Journal of Physical Chemistry*, 87:1859, 1983.
- [34] M. A. A. Clyne, M. C. Heaven, and J. Tellinghuisen. Theoretical treatment of the spontaneous predissociation of  $Br_2$ ,  $B^3\Pi(0_u^+)$ . *Journal of Chemical Physics*, 76: 5341, 1982.
- [35] C. Focsa, H. Li, and P. F. Bernath. Characterization of the Ground State of  $Br_2$  by Laser-Induced Fluorescence Fourier Transform Spectroscopy of the  $B^3\Pi_{0_u+} - X^1\Sigma_g^+$  System. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 200:104, 2000. doi: {10.1006/jmsp.1999.8039}.
- [36] J. Tellinghuisen. Transition strengths and potential curves for the valence transitions in  $Br_2$  from a reanalysis of the ultraviolet-visible absorption at low resolution. *Journal of Chemical Physics*, 115(22):10417, 2001. doi: {10.1063/1.1417500\*}.
- [37] J. Tellinghuisen. Erratum: "Transition strengths and potential curves for the valence transitions in  $Br_2$  from a reanalysis of the ultraviolet-visible absorption at low resolution" [J. Chem. Phys. 115, 10417 (2001)]. *Journal of Chemical Physics*, 118(3): 1573, 2003. doi: {10.1063/1.1527917\*}.

- [38] T. N. Truong, J. J. Tanner, P. Bala, J. A. McCammon, D. J. Kouri, B. Lesyng, and D. K. Hoffman. A comparative study of time dependent evolution methods quantum mechanical wave packet. *Journal of Chemical Physics*, 96:2077, 1992.
- [39] D. Xie, R. Chen, and H. Guo. Comparison of chebyshev, faber, and lanczos propagation-based methods for calculating resonances. *Journal of Chemical Physics*, 112:5263, 2000.
- [40] R. Franklin-Mergarejo, J. Rubayo-Soneira, N. Halberstadt, T. Ayed, M. I. Bernal Uruchurtu, R. Hernández-Lamonedá, and K. C. Janda. An ab initio calculation of the valence excitation spectrum of  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Cl}_2$ : Comparison to condensed phase spectra. *Journal of Physical Chemistry A*, 113:7563, 2009. doi: {10.1021/jp901488x}.
- [41] R. J. Le Roy, R. G. MacDonald, and G. Burns. Diatom potential curves and transition moment functions from continuum absorption coefficients:  $\text{Br}_2$ . *Journal of Chemical Physics*, 65(4):1485, 1976.
- [42] G. Herzberg. *Molecular spectra and molecular structure*. D. Van Nostrand Co., Inc., 1950.
- [43] D. L. Rousseau and P. F. Williams. Resonance Raman scattering of light from a diatomic molecule. *Journal of Chemical Physics*, 64(9):3519, 1976.
- [44] J. A. Coxon, N. Gramari, and M. Jacon. Resonance Raman spectra of Bromine: Scattering cross-section for simultaneous resonance with two excited states,  $B^3 \Pi(0^+)$  and  $1 \Pi(1)$ . *Journal of Raman Spectroscopy*, 8(2), 1979.
- [45] D. P. Cherney, S. E. Duirk, J. C. Tarr, and T. W. Collette. Monitoring the Speciation of Aqueous Free Chlorine from pH 1 to 12 with Raman Spectroscopy to Determine the Identity of the Potent Low-pH Oxidant. *Applied Spectroscopy*, 60:764, 2006.
- [46] A. Engdahl and B. Nelander. Axial motion of water hydrogen halide and water halogen complexes in Argon matrices. *Journal of Chemical Physics*, 84:1981, 1986.
- [47] P. Atkins and R. Friedman. *Molecular quantum mechanics*. Oxford University Press, 4<sup>th</sup> edition, 2005.
- [48] F. Jensen. *Introduction to computational chemistry*. John Wiley & Sons Inc, 2007.
- [49] *NIST Handbook of Basic Atomic Spectra*. URL <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levelsform.html>.
- [50] H. G. M. Edwards, D. A. Long, and H. R. Mansour. Pure rotation Raman spectrum of  $^{37}\text{Cl}_2$ . *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 74:1200–1202, 1978. doi: 10.1039/F29787401200. URL <http://dx.doi.org/10.1039/F29787401200>.
- [51] E. M. Mas, R. Bukowski, K. Szalewicz, G. C. Groenenboom, P. E. S. Wormer, and A. van der Avoird. Water pair potential of near spectroscopic accuracy. I. Analysis of potential surface and virial coefficients. *Journal of Chemical Physics*, 113(16): 6687, 2000.

- [52] D. P. Schofield and K. D. Jordan. Theoretical Investigation of the Electronically Excited States of Chlorine Hydrate. *Journal of Physical Chemistry A*, 111:7690, 2007.
- [53] J. Langen, K. P. Lodemann, and U. Schurath. Effect of guest-host interaction on spectra and relaxation dynamics of matrix-isolated Br<sub>2</sub>  $B^3\pi_{0+u}$ ,  $A^3\pi_{1u}$  and  $A'^3\pi_{2u}$ . *Chemical Physics*, 112:393, 1987.



TITLE :

---

ABSTRACT :

This thesis presents the simulation of photoabsorption and Raman diffusion spectra of complexes built with a dihalogen ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ) molecule bound to a water molecule, within the framework of a two-dimension model of the complexes which included the two coordinates that are dissociative in the excited states: the interhalogen and the intermolecular distances. The wave packet propagation simulation was performed on *ab initio* potential energy surfaces for the ground and first valence excited (B and C) electronic states of the dihalogen with inclusion of the spin-orbit coupling. The results show a very fast inter-halogen dissociation, which validated a model where the water molecule acts as a spectator. This model opens very interesting perspectives for simulations in condensed water phases. In addition, they can be compared to existing experimental results, in particular in condensed water phases: clathrates, ice, liquid, and provide criteria to detect the presence or absence of these complexes in this type of environment.

---

KEYWORDS : Dihalogen water complexes, halogen bond, photodissociation, absorption spectroscopy, Raman diffusion, wave packet propagation

AUTEUR : Ricardo Franklin Mergarejo

TITRE : Photo-absorption et diffusion Raman dans des complexes de dihalogènes avec l'eau: Relation avec des expériences dans l'eau liquide, la glace et les clathrates

DIRECTRICE DE THÈSE : Nadine Halberstadt

CO-DIRECTEUR DE THÈSE : Jesús Rubayo Soneira

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : Université La Havane, le 9 Juillet 2012

---

RESUMÉ :

Cette thèse présente la simulation des spectres de photo-absorption et de diffusion Raman de complexes formés d'une molécule de dihalogène ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ) avec une molécule d'eau, dans le cadre d'un modèle à 2 dimensions des complexes qui tenait compte des deux coordonnées dissociatives dans les états excités: distance inter-halogènes et distance intermoléculaire. La simulation par propagation de paquets d'ondes a été effectuée à partir de surfaces de potentiel des états fondamentaux et premiers états excités de valence (B et C) *ab initio* avec inclusion du couplage spin-orbite. Les résultats montrent une dissociation inter-halogènes très rapide, ce qui a permis de valider un modèle de molécule d'eau spectatrice qui ouvre des perspectives très intéressantes pour des simulations en phase d'eau condensée. De plus, ils permettent d'établir des comparaisons avec les résultats expérimentaux existants, notamment en phase d'eau condensée: clathrates, glace, liquide, et de donner des critères pour établir la présence ou non de ces complexes dans ce type d'environnements.

---

MOTS CLÉS : complexes dihalogènes eau, liaison halogène, photodissociation, spectroscopie d'absorption, diffusion Raman, propagation de paquets d'ondes

---

SPECIALITÉ : Physique de la matière

---

UNITÉ DE RECHERCHE :

Laboratoire Collisions Agrégats Réactivité(UMR 5589)

IRSAMC - Université Paul Sabatier - Bât. 3R1b4

118 route de Narbonne

31062 TOULOUSE CEDEX 09, FRANCE